ÜBER DIE
OXYDATIONSPRODUCTE
DES
TRITHIOFORMALDEHYDS.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT ZU ROSTOCK

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

RUDOLF CAMPS

AUS WETTIN A./SAALE.

ROSTOCK.

CARL BOLDT'SCHE HOF-BUCHDRUCKEREI.

1891.

Referent: Professor Dr. **A. Michaelis.**

SEINEN LIEBEN ELTERN

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Die Oxydation der Trithioacetaldehyde ist zuerst von Guareschi untersucht worden. (Ann. 222, 301.) Den nach den Angaben von Weidenbusch durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aethylaldehyd gewonnenen polymeren Thioacetaldehyd unterwarf er unter verschiedenen Versuchsbedingungen der Oxydation, indem er auf die unter Wasser bis zum Schmelzen erhitze Substanz in dem einen Falle Kaliumpermanganat, in dem anderen Zinkpermanganat einwirken liess.

Bei beiden Versuchen wurden ausser Aethylidendisulfosäure, Kohlensäure und Schwefelsäure verschiedene sauerstoffhaltige Substanzen gewonnen, die Guareschi Oxysulfüre nennt und denen er die Formeln: $C_6H_{12}S_3O_2$, $C_6H_{12}S_3O_3$, $C_6H_{12}S_3O_4$, $C_6H_{12}S_3O_5$ zuschreibt. Jedoch gelang es ihm nicht, alle diese Producte analysenrein zu erhalten. Guareschi begründet diesen Umstand damit, dass mehrere dieser Substanzen wahrscheinlich Gemenge sauerstoffreicherer und sauerstoffärmerer Oxysulfüre darstellen.

Da ausserdem diese Versuche nicht mit einem reinen Trithioacetaldehyd, sondern mit einem polymeren Thioaldehyd vom Schmelzpunkt 45° angestellt waren, so ist es nicht möglich, ganz sichere Schlüsse hinsichtlich der Zusammensetzung der erhaltenen Verbindungen aus diesen Ergebnissen zu ziehen. Als dann später Baumann und Fromm (Ber. XXII, 1035) eine Methode kennen lehrten, die in glatter Weise durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aceton bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln zur Darstellung eines reinen Trithioaceton ($C_9H_{18}S_3$) vom Schmelzpunkt 24° führte, musste es von Interesse sein, ähnliche Oxydationsversuche mit diesem reinen Körper zu wiederholen.

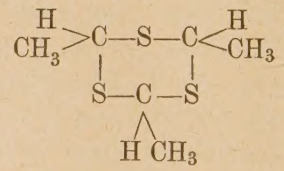
Durch langsame Einwirkung von Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung erhielten Baumann und Fromm (Ber. XXII, 2598) das Triacetontrisulfon vom Schmelzpunkt 302° und ein um 2 Atome Sauerstoff ärmeres Product, das Triacetondisulfonsulfid vom Schmelzpunkt 208°, wobei hervorzuheben ist, dass analoge Oxydationsgemenge, wie sie von Guareschi beobachtet waren, auch hier zu Tage traten, deren vollständige Trennung in genannte Sulfone gelang.

In gleicher Weise durchgeführt, ergab die Oxydation der beiden von Klinger entdeckten α- und β-Trithioacetaldehyde mit Kaliumpermanganat als Endproducte das Trisulfon dieser Trithioaldehyde und ein sauerstoffärmeres Disulfonsulfid. (Ber. XXII, 2606.)

Vorläufige Versuche von Baumann und Camps zeigten ein ganz analoges Verhalten bei der Oxydation des Trithioformaldehyds, die zur Gewinnung des Trimethylentrisulfons und des Trimethylendisulfonsulfids führte. (Ber. XXIII, 70.)

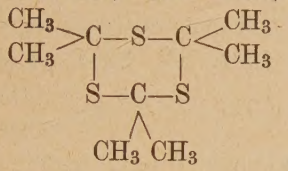
Die Constitution dieser Trisulfone und der ihnen zugehörigen Disulfonsulfide ist durch diejenige ihrer Muttersubstanzen gegeben.

Die Eigenschaften des Trithioaceton, seine ermittelte Molekulargrösse (Baumann und Fromm. loc. cit.), vornehmlich aber sein Verhalten bei der Oxydation einerseits, seine Aehnlichkeit mit den Trithioacetaldehyden andererseits, für welche die Constitution durch Guareschi (loc. cit.), Klinger (Ber. XI, 1023) und Markwald (Ber. XIX, 1830) in folgender Formel begründet worden ist:

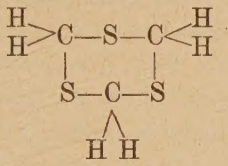


lassen keinen Zweifel darüber aufkommen, dass die Schwefelatome mit ihren beiden Affinitäten an je zwei Kohlenstoffatome substituirter Methylengruppen gebunden sind,

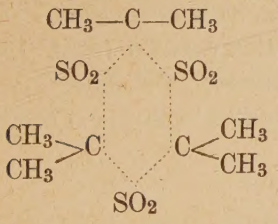
so dass ihm folgende Formel zugeschrieben werden muss (Baumann und Fromm, Ber. XXII, 1042 und 2598):



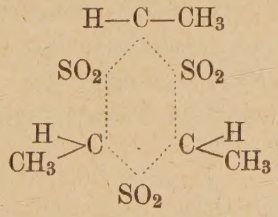
Aus seiner durch A. W. von Hofmann ermittelten Molekulargrösse und seinen nahen Beziehungen zu den Trithioacetaldehyden ergiebt sich für die Constitution des Trithioformaldehyds die folgende Formel:



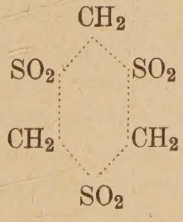
Aus diesen Constitutionsformeln leiten sich ohne weiteres diejenigen der oben genannten Trisulfone und Disulfonsulfide ab, da sie aus jenem durch Aufnahme von 6 beziehungsweise 4 Sauerstoffatomen gebildet werden. Es wechseln also Methanreste beziehungsweise substituirte Methanreste mit Sulfurylgruppen (SO_2) in ringförmiger Bindung ab, wie es die folgenden Formeln zum Ausdruck bringen:



Triacetontrisulfon.

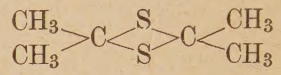
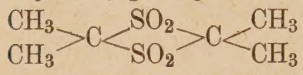
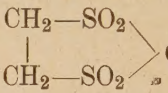
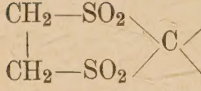


Trisulfon des α- und β-Trithioaldehyds.

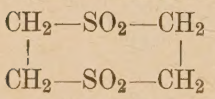


Trisulfon des Trithioformaldehyds.

Ausser diesen durch Ringschliessung zu Stande gekommenen Trisulfonen sind auch Disulfone dieser Art dargestellt und beschrieben worden.

Autenrieth (Ber. XX, 374), welcher das von Wislicenus erhaltene Duplosulfaceton  (Zeitschrift für Chemie 1869, 224) mit Permanganat oxydirte, gelangte zu dem Tetramethyldimethylendisulfon,  in dem 2 Kohlenstoffatome sich mit 2 Sulfurylgruppen in ringförmiger Bindung vereinigt haben. Durch Condensation von Aldehyden und Ketonen mit Aethylenmercaptan nach der Synthese von Baumann und Oxydation der gebildeten Mercaptale und Mercaptole mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung stellte Fassbender (Ber. XXI, 1473) eine Reihe von Disulfonen von den allgemeinen Formeln:  und  dar, in denen die freien Affinitäten der Gruppe $(-CH_2-CH_2)$ mit je einer Sulfurylgruppe und diese mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind.

Hierhin gehört auch das von Husemann (Ann. 126, 290) durch Zersetzung des Bromdiaethylensulfürs mit Wasser erhaltene Tetramethylendisulfon von der Formel:



Bei diesen ringförmig gebundenen Di- und Trisulfonen ist namentlich ihr ungleiches Verhalten gegen Alkalien hervorzuheben und in Vergleich zu ziehen. Während den einfachsten und am längsten bekannten Sulfonen die Eigenschaft, durch Kochen mit Alkalien eine tiefeingreifende Zersetzung zu erleiden, die Verseifbarkeit, nicht zukommt, sind andererseits Disulfone und Trisulfone

mit offener Kette dargestellt und untersucht worden, die durch Alkalien ein oder mehrere Sulfongruppen in Form von Sulfinsäure abspalten. Auf Grund von zahlreichen Untersuchungen über diesen Gegenstand hat Stuffer (Ber. XXIII, 3241) den Beweis erbracht, dass die grössere oder geringere Beständigkeit gegen Alkalien nur allein abhängig ist von der verschiedenen Stellung der Sulfongruppen im Molekül und nicht etwa durch die verschiedene Constitution der Sulfongruppen selbst, so zwar, dass die Sulfone, welche diese Gruppen an demselben Kohlenstoffatom enthalten, sehr beständig sind, diejenigen aber, bei denen diese an verschiedenen Kohlenstoffatomen gebunden sind, leicht verseift werden.

Mit diesen ermittelten Gesetzmässigkeiten steht die leichte Spaltbarkeit der Aethylendisulfone Fassbender's in bestem Einklange.

Im Gegensatz hierzu sind die Trisulfone, welche sich vom Trithioaceton und von den Trithioaldehyden ableiten, von grosser Beständigkeit, sie werden von Alkalien auch bei höherer Temperatur nicht verändert.

Von diesen und den ihnen zugehörigen Disulfonsulfiden sind nur die vom Trithioaceton abgeleiteten Körper, welche am wenigsten reactionsfähig sind, bisher genauer untersucht worden.

Da in den aus den Aldehyden abgeleiteten Disulfonen von der allgemeinen Formel: $CH_2 \begin{matrix} SO_2R \\ SO_2R, \end{matrix}$

$R^1CH \begin{matrix} SO_2R \\ SO_2R \end{matrix}$ und $CH{-}SO_2R \begin{matrix} SO_2R \\ SO_2R \end{matrix}$ die Sulfongruppen an demselben Kohlenstoffatom gelagert sind, so sind die mit diesem Kohlenstoffatom in directer Bindung stehenden Wasserstoffatome vermöge der Stellung der CH_2 beziehungsweise CH-Gruppen zwischen zwei Sulfurylgruppen sehr reactionsfähig und leicht durch Halogene oder Alkyle

ersetzbar. Besonders im Hinblick auf dieses Verhalten war vorauszusehen, dass die Untersuchung der vom Trithioformaldehyd abgeleiteten Sulfone ergebnissreich sein würde, da in ihnen ihrer Constitution nach Methylengruppen zwischen je zwei Sulfurylgruppen gebunden sind.

Während im Trisulfon durch die Stellung von 3 Methylengruppen zwischen je zwei Sulfonresten 6 Wasserstoffatome saure Eigenschaften besitzen, enthält das Disulfonsulfid nur eine solcher Methylengruppen, deren saure Wasserstoffatome eines Austausches gegen Halogen und Alkyle fähig sind.

Es musste daher von einigem Interesse sein, auch diese letzteren Substitutionsproducte näher zu untersuchen, da sie bei weiterer Oxydation Trisulfone von einer voraus zu bestimmenden Constitution liefern würden, in denen nun weitere vier Wasserstoffatome leicht ersetzbar sein mussten. Die genaue Kenntniss dieser Substitutionsproducte beider Sulfone ist auch deshalb von Werth, weil die aus allen anderen Trithioaldehyden und Trithioketonen gewonnenen Oxydationsproducte Abkömmlinge der Sulfone des Trithioformaldehyds sein müssen.

Auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Professors Dr. Baumann, habe ich es schon vor einiger Zeit unternommen, die Producte der Oxydation des Trithioformaldehyds eingehend zu untersuchen, in erster Linie die Zahl dieser Körper und den Verlauf der Oxydation genau festzustellen, in zweiter Linie eine Reihe von Abkömmlingen jener Oxydationsproducte genauer kennen zu lernen. Da nach den Untersuchungen von Baumann und Fromm (Ber. XXIV, Heft 9) bei den Substitutionsproducten des Trimethylentrisulfons, in welchen 2 oder 3 Wasserstoffatome durch einwerthige Elemente oder Atomgruppen ersetzt sind, Stereo-Isomerie auftreten kann, so wurde bei der Darstellung der Substitutionsproducte von vornherein auf die Möglichkeit der Bildung solcher stereoisomerer Körper das Augenmerk gerichtet.

I. Die Oxydation des Trithioformaldehyds.

Das Ausgangsmaterial.

Der Trithioformaldehyd ($C_3H_6S_3$), auch Trimethylensulfid genannt, wurde zuerst von A. W. von Hofmann beschrieben, der seine Darstellung aus Formaldehyd und Paraformaldehyd durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff und aus Senfölen oder Rhodankalium bei Einwirkung von nascirenden Wasserstoff kennen lehrte und seine Dampfdichte bestimmte (Ann. Chem. Pharm. 145, 357—361 und Ber. I, 176—179). Aus seinen weiteren Untersuchungen geht hervor, dass dieser Körper mit einem von Girard (Jahresberichte für Chemie 1856, 294) beschriebenen Producte, welches durch Reduction von Schwefelkohlenstoff mittels Zink und Salzsäure gebildet wird, und mit einer von Husemann (Ann. Chem. Pharm. 126, 269) aus Methylenjodid und Kaliumsulfid erhaltenen Substanz identisch ist. Nach den Angaben von Baumann (Ber. XXIII, 60), der die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Formaldehyd zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung machte, erhält man das Trimethylensulfid leicht in grösserer Menge und Reinheit, wenn man in die mit 2—3 Vol. concentrirter Salzsäure versetzte 40 % Formaldehydlösung Schwefelwasserstoff einleitet, bis der stechende Geruch nach Aldehyd nahezu verschwunden ist. Die so erhaltene, krystallinische, weisse Masse wird abgesaugt, mit verdünntem Alkohol digerirt, um den grössten Theil der Salzsäure und die letzten Mengen von Formaldehyd zu entfernen, und aus Benzol umkrystallisirt. Schmelzpunkt 216 °.

Die Umsetzung des Formaldehyds durch Schwefelwasserstoff in den Thioformaldehyd unter Wasseraustritt erfolgt nahezu quantitativ, indem nur Spuren von lauchartig riechenden Körpern gebildet werden, welche von Baumann (loc. cit.) als complicirt zusammengesetzte Mercaptane erkannt worden sind und beim Umkrystallisiren vollständig in die Benzolmutterlaugen übergehen.

Ohne Rücksicht auf diese geringen sauerstoffhaltigen riechenden Beimengungen zu nehmen, kann das krystallinische Reactionsproduct direct der Oxydation unterworfen werden, da diese Stoffe bei der Oxydation einer vollständigen Zerstörung anheimfallen.

Man verfährt am besten in der Weise, dass man die vom verdünnten Alkohol durch Absaugen und Trocknen befreite Masse mit 5% Schwefelsäure zu einem feinen Brei anreibt, abschlemmt und 5% Kaliumpermanganatlösung unter stetigem Umschütteln hinzufügt, bis dieselbe nicht mehr entfärbt wird. Das überschüssige Permanganat wird hierauf durch schweflige Säure zerstört, und die Flüssigkeit durch Eintragen von festem Natronhydrat stark alkalisch gemacht. Durch die Neutralisation findet eine so heftige Wärmeentwickelung statt, dass die Oxydationsproducte leicht und vollständig in die heisse alkalische Flüssigkeit übergehen, die durch Filtration vom Braunstein getrennt wird. Durch Fällen der erkalteten Flüssigkeit mit concentrirter Salzsäure erhält man dann je nach dem Verlaufe der Oxydation ein wechselndes Gemenge von Trisulfon und Disulfonsulfid. Die Trennung der beiden erhaltenen Sulfone stützt sich auf die Fähigkeit des Trisulfons, mit kaustischem Alkali gut krystallisirende Salze zu bilden, während das Disulfonsulfid durch einen grossen Ueberschuss von Alkali nur in Lösung gehalten wird.

Löst man das Gemenge der beiden Sulfone in einem Ueberschuss von 10% Kalilauge unter Erwärmung auf, so krystallisirt nach Verlauf von mehreren Stunden das Trimethylentrisulfon als Kaliumverbindung vollständig aus, die nur bei Anwendung von zu wenig Alkali durch geringe Mengen von Trimethylendisulfonsulfid verunreinigt ist. In den Mutterlaugen ist das Nebenproduct gelöst, das durch Ausfällen mit Salzsäure und wiederholtes Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser unter Zugabe von Thierkohle direct rein erhalten werden kann. Durch Umkrystallisiren

des Kaliumsalzes aus aetzkalihaltigem Wasser oder zweckmässiger durch Ueberführung desselben in das charakteristisch krystallisirende Natriumsalz, das wegen seiner leichten Löslichkeit besser zu handhaben ist, erhält man ein Material, das durch Ausfällen mit Salzsäure das Trisulfon in grosser Reinheit liefert.

Eine andere Tennungsmethode für beide Körper besteht darin, dass man aus dem Sulfongemenge durch Lösen in überschüssiger 10 % Natronlauge einen Theil des Trisulfons als Natriumsalz isolirt, den in den Mutterlaugen gelösten andern Theil durch concentrirte Chlorkaliumlösung als schwerlösliche Kaliumverbindung niederschlägt und aus den restirenden Mutterlaugen das Disulfonsulfid gewinnt.

Was nun die Ausbeute an beiden Sulfonen anbetrifft, so ist sie stets eine gute zu nennen, zumal wenn man dafür Sorge trägt, dass die Oxydationsflüssigkeit vor einer allzu hohen Erwärmung durch Abkühlen geschützt wird, die namentlich leicht beim Beginn der Operation einzutreten pflegt. Sucht man die Oxydation durch Erwärmen oder durch Zusatz von heisser und concentrirter Kaliumpermanganatlösung zu beschleunigen, so nimmt die Ausbeute an beiden Sulfonen bedeutend ab, da ein grosser Theil der Substanzen vollständig verbrannt wird.

Einige Daten über quantitative Oxydationsversuche, die bei verschiedenen Temperaturen unternommen wurden, mögen hier als Beweis für obige Behauptungen Stellung finden.

100 g Trimethylensulfid (Oxydation mit je 10 g) lieferten bei 60—80° 75 g Rohsulfon, das aus 60 g Trisulfon und 15 g Disulfonsulfid zusammengesetzt war; dieselbe Menge Sulfid ergab bei 20°—30° 82 g Trisulfon und 35 g Disulfonsulfid, und bei Eiskühlung konnten aus gleicher Menge Ausgangsmaterial sogar 48 g Disulfonsulfid und 87 g Trisulfon erhalten werden.

Aus diesen Angaben ist zu ersehen, dass die Ausbeute an beiden Sulfonen mit gesteigerter Temperatur abnimmt und an Disulfonsulfid sehr zurücktritt, während bei geringerer Erwärmung oder Abkühlung die Ausbeute an beiden Sulfonen zunimmt und die Gewinnung des Disulfonsulfids im Verhältniss zur Menge des Trisulfons sogar in den Vordergrund tritt.

In jedem Falle aber ist die Ausbeute niemals quantitativ, da einmal ein Theil des Trimethylensulfids sich der Oxydation entzieht, welcher im Braunstein zurückbleibt, andererseits aber eine weitergehende Zersetzung eintritt, wie sie z. B. bei der Oxydation eines reinen, bei 216° schmelzenden Sulfids in verdünnter Essigsäure durch reichliche Bildung von Schwefelsäure beobachtet wurde.

Es werden also als Hauptproducte nur die beiden schon früher erhaltenen Substanzen gebildet. (Baumann und Camps, Ber. XIII, 70.)

II. Das Trimethylentrisulfon. ($C_3 H_6 S_3 O_6$).

Das Trimethylentrisulfon stellt, aus seinen Salzen durch Salzsäure ausgeschieden, eine weisse amorphe Masse dar, die in Wasser, verdünnten Säuren, Weingeist, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig fast gleich unlöslich ist. Im Schmelzröhrchen ist es bei 340° noch nicht geschmolzen. Erhitzt man eine kleine Menge im Reagirrohr schnell über der Flamme, so sublimirt der grössere Theil in wolligen Flocken, der andere Theil aber erleidet unter Entwickelung von Schwefliger-Säure Zersetzung, bevor Schmelzung eintritt. Durch rauchende Salpetersäure wird es langsam beim längeren Kochen zu Kohlensäure und Schwefelsäure oxydirt. In concentrirter Schwefelsäure tritt, wenn es vollkommen rein, beim Erhitzen eine farblose Lösung ein, aus welcher beim langsamen Erkalten das

Sulfon in schneeweissen Nadeln auskrystallisirt. Haften ihm aber geringe Mengen eines sauerstoffärmeren Productes an, so färbt sich die Schwefelsäure schon beim gelinden Erwärmen gelb, dann milchig trübe und beim starken Erhitzen braun; gleichzeitig findet unter reichlicher Entwickelung von Schwefliger-Säure an den Wandungen des Reagirrohres Abscheidung von Schwefel statt. Durch diese in der erwähnten Mittheilung von Baumann und Camps beschriebene Probe lassen sich alle ringförmigen Trisulfone von den sauerstoffärmeren Producten, den Disulfonsulfiden, leicht unterscheiden, und sie lässt auch bei den Disulfonen und Trisulfonen von der allgemeinen Formel $CH_2(SO_2—R)_2$ und $CH(SO_2—R)_3$ niemals im Stich. (E. Laves Dissert., Würzburg 1891, Zur Kenntnis der Polysulfone.) In Alkalien ist es sehr leicht schon in der Kälte löslich, in Ammoniak beim Erwärmen, ebenso auch in Sodalösung, aus welcher es beim Erhitzen Kohlensäure austreibt. Aus allen diesen Lösungen wird es schon durch verdünnte Säuren, auch durch Kohlensäure wieder ausgefällt.

Nach Analogie mit den aus dem Trithioaceton und den Trithioacetaldehyden gebildeten Sulfonen, mit denen es eine grosse Beständigkeit theilt, ist das Trisulfon durch Alkalien auch beim längeren Erhitzen nicht verseifbar.

Durch die Erfahrungen, die bei dem Trisulfon des α- und β-Trithioacetaldehyds und bei den Disulfonen von der allgemeinen Formel $CH_2(SO_2R)_2$ und $CHR(SO_2R)_2$ gemacht wurden, war die Vermuthung nahe gelegt, dass auch hier unter dem acidifirenden Einfluss der Sulfurylgruppen ein saurer Charakter der 6 Methylenwasserstoffe zu Tage treten würde.

In der That hat diese Vermuthung eine Bestätigung erfahren, so zwar, dass ein Wasserstoffatom des Moleküls durch Metalle unter Bildung von gut krystallisirenden Salzen vertretbar ist.

Das Natriumsalz des Trimethylentrisulfons

$$C_3H_5NaS_3O_6 + H_2O$$

wird leicht durch Auflösen von Trisulfon in 10% Natronlauge unter Erwärmung erhalten. Aus nicht zu concentrirten Lösungen krystallisirt es beim Erkalten in schön ausgebildeten, rechtwinklig rhombischen, durchsichtigen Tafeln mit einem Molekül Krystallwasser.

Analyse:

I. 0,5055 g dieses Salzes lieferten 0,1305 Na_2SO_4 = 8,36 % Na.

II. 0,7795 g dieses Salzes verloren bei 125° 0,0445 g Wasser entspricht 6,59 % Wasser.

Berechnet für $[C_3H_5NaS_3O_6 + H_2O]$:	Gefunden:
Na = 8,39	8,36
H_2O = 6,57	6,59.

Das Natriumsalz bietet wegen seiner charakteristischen Krystallform und seiner leichten Löslichkeit in Wasser eine gute Handhabe zur Charakterisirung und Verwendbarkeit des Trisulfons.

An der Luft zieht es leicht Kohlensäure an, indem oberflächlich unter Verwitterung Trisulfon ausgeschieden wird. Das Salz giebt dann mit Wasser eine trübe Lösung, die durch Filtration oder durch Zusatz einiger Tropfen Natronlauge klar wird, um beim längeren Verweilen an der Luft durch Abscheidung von Trisulfon und Bildung von Natriumcarbonat dieselbe Veränderung zu erfahren. Fügt man zu der wässerigen concentrirten heissen Lösung eine nicht zu verdünnte Chlorkalium- oder Kaliumsulfatlösung, so findet man eine doppelte Umsetzung statt im Sinne folgender Gleichung:

$$2\,[C_3H_5NaS_3O_6 + H_2O] + K_2SO_4 = 2\,[C_3H_5KS_3O_6] + Na_2SO_4 + H_2O.$$

Das schwerlösliche Kaliumsalz krystallisirt in kurzer Zeit aus.

Das Kaliumsalz des Trimethylentrisulfons.

$(C_3 H_5 K S_3 O_6)$

Ausser nach obiger Methode wird es auch durch Auflösen von Trisulfon in heisser Kalilauge in kleinen derben Prismen ohne Krystallwasser erhalten, die in kaltem Wasser und in kalter verdünnter Natronlauge schwer löslich sind. Dem letzteren Umstande ist es auch zuzuschreiben, wenn es bei Winterkälte aus den vom Braunstein durch Filtration befreiten Oxydationsflüssigkeiten zum Theil auskrystallisirt. Der hier stattfindende Prozess wird gleichfalls durch obige Gleichung interpretirt, wobei das Kaliumsulfat der Oxydationsschwefelsäure und dem Kaliumpermanganat entstammt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des Salzes aus Wasser nimmt der Kaliumgehalt merklich ab, indem eine theilweise Dissociation in Kaliumhydroxyd und Trisulfon statt hat. Der für die Formel $C_3 H_5 K S_3 O_6$ berechnete Kaliumgehalt = 14,33 % K wurde durch die Analyse bestätigt:

Gefunden:

I. 0,5810 g Kaliumsalz gaben 0,1860 g Kaliumsulfat = ... 14,34 % K.

II. 0,5159 g Kaliumsalz gaben 0,1645 g Kaliumsulfat = ... 14,29 % K.

Das Lithiumsalz des Trimethylentrisulfons,

$C_3 H_5 Li S_3 O_6 + 4 H_2 O$,

wird in gleicher Weise wie die übrigen Salze durch Auflösen von Trisulfon in frisch bereiteter kalter Lithiumhydroxydlösung gewonnen. Nachdem der grösste Theil des Wassers durch Absaugen im Vacuum entfernt ist, krystallisirt nach Verlauf von einigen Tagen das Lithiumsalz als eine strahlig krystallinische Masse aus, die aus feinen Nadeln zusammengesetzt ist. Da es in Wasser äusserst leicht löslich ist, kann es nur schwer durch doppelte Umsetzung des Natriumsalzes und Lithiumchlorid

gewonnen werden. Es krystallisirt mit 4 Molekülen Wasser, die es an der Luft und im Exsiccator langsam abgiebt und dafür Kohlensäure eintauscht.

Der Analyse entsprechen folgende Werthe:

I. 0,2500 g dieses Salzes gaben 0,0440 g Lithiumsulfat = 2,24 % Li.

II. 0,2933 g dieses Salzes verloren bei 100° 0,0730 g Wasser und entspricht einem Verluste von 23.24 % Wasser.

Berechnet für	Gefunden:
$C_3 H_5 Li S_3 O_6 + 4 H_2 O$	
$Li = 2,24$	2,24 % Li
$4 H_2 O = 23,07$	23,24 % $H_2 O$.

Das Bariumsalz des Trimethylentrisulfons,

$$[C_3 H_5 S_3 O_6]_2 Ba + 4 H_2 O,$$

durch Auflösen von Trisulfon in Bariumhydroxydlösung gewonnen, stellt zu Rosetten vereinigte feine Nadeln dar, die ungemein leicht das Krystallwasser abgeben und begierig Kohlensäure anziehen. Da es in Wasser ähnlich wie das Lithiumsalz leicht löslich ist, so kann es nicht auf dem Wege der doppelten Umsetzung erhalten werden.

Analyse: Krystallwasserbestimmung:

I. 0,4027 g Salz verloren bei 100° 0,0385 g Wasser, entspricht 9,56 % Wasserverlust.

II. 0,3123 g Salz verloren bei 100° 0,0325 g Wasser, entspricht 10,41 %.

III. 0,5735 g Salz verloren bei 100° 0,0590 g Wasser, entspricht 10,29 %.

Bariumbestimmung:

I. 0,4535 g Salz lieferten 0,1535 g Bariumsulfat = 19,99 % Ba.

II. 0,4458 g Salz lieferten 0,1481 g Bariumsulfat = 19,53 % Ba.

III. 0,5904 g Salz lieferten 0,1980 g Bariumsulfat = 19,72 % Ba.

Berechnet für	Gefunden:		
$(C_3H_5S_3O_6)_2Ba + 4H_2O$	I.	II.	III.
$Ba = 20,29$	19,99	19,53	19,72
$4H_2O = 10,66$	9,56	10,41	10,29

Das Silbersalz des Trisulfons,

$(C_3H_5AgS_3O_6)$,

entsteht als weisser, gelatinöser Niederschlag durch doppelte Umsetzung von Natriumsalz des Trisulfons und Silbernitrat in wässriger Lösung oder durch Kochen von frisch gefälltem Silberoxyd mit freiem Trisulfon bei Gegenwart von viel Wasser. Aus heissem Wasser, in dem es sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt, bildet es feine Nädelchen, die gegen Licht ziemlich beständig sind, aber beim Trocknen zu einem glanzlosen weissen Pulver zerfallen, das keine Krystallform erkennen lässt. Es zeigt die Reactionen eines Silbersalzes. Aus der heissen wässrigen Lösung wird durch Salzsäure Chlorsilber und Trisulfon, durch Kochsalzlösung nur Chlorsilber gefällt, indem das Natriumsalz des Trisulfons in Lösung geht, bei Ueberschuss von Kochsalzlösung löst sich auch das Chlorsilber auf.

Der Analyse entsprechend folgende Werthe (durch Glühen des Salzes erhalten):

I. 0,3360 g Salz gaben 0,1075 g Silber = 31,99 % Ag.
II. 0,2195 g Salz gaben 0,0695 g Silber = 31,66 % Ag.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_3H_5AgS_3O_6$	I.	II.
$Ag = 31,67$	31,99	31,66

Die Methylderivate des Trimethylentrisulfons.

Es wurde früher gezeigt, dass sämmtliche 6 Wasserstoffatome des Trimethylentrisulfons leicht durch Methylgruppen ersetzt werden können und dass das hierbei entstehende Hexamethylsubstitutionsproduct identisch ist

mit dem aus dem Trithioaceton gebildeten Trisulfon. (Baumann und Camps Ber. XXIII, 70.) Durch die Beobachtung nun, dass das Trisulfon gut krystallisirte Salze bildet, in denen ein Wasserstoffatom durch Metalle ersetzt ist, liess sich erwarten, durch Einwirkung von Halogenalkyl zu einem Monosubstitutionsproduct zu gelangen. In der Voraussetzung, dass nun auch in diesem die fünf noch vorhandenen sauren Wasserstoffatome zur Salzbildung befähigt sein würden, konnte man die successive Einführung von Methylgruppen erreichen.

Um dieser Frage näher zu treten, wurden 1 Molekül Natriumsalz des Trimethylentrisulfons und die für 1 Atom Natrium berechnete Menge Jodmethyl in wässriger Lösung, der etwas Alkohol zugesetzt war, am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Schon nach kurzer Zeit machte sich durch Abscheidung krystallinischer Producte eine deutliche Einwirkung bemerkbar, die nach Verlauf einer halben Stunde durch die eintretende neutrale Reaction der Flüssigkeit als beendigt angesehen werden musste. Von dem krystallinischen Reactionsproduct erwies sich nur ein grösserer Theil in viel heissem Wasser und in heissem Alkohol löslich, der andere Theil war aber auch durch wiederholtes Auskochen nicht in Lösung zu bringen, wodurch die Vermuthung nahe gelegt war, dass unverändertes Trisulfon sich zurückgebildet hatte. Die Analyse und die Ueberführung dieses unlöslichen Theils in das für das Trimethylentrisulfon so charakteristische Natriumsalz bestätigten diese Annahme vollständig.

Analyse:

0,2695 dieser unlöslichen Substanz gaben 0,1510 g Kohlensäure = 15,28 % C und 0,0798 g Wasser = 3,28 % H.

Berechnet für $C_3H_6S_3O_6$	Gefunden:
$C_3 = 15,38$	15,28
$H_6 = 2,56$	3,28
$S_3 = 41,03$	—
$O_6 = 41,03$	—
100,00	

Was die in viel heissem Wasser und Weingeist löslichen Producte anbetraf, so stellten sie ein Gemenge von Di- und Trimethylirten Sulfonen dar.

0,3127 g Substanz gaben 0,2755 g Kohlensäure = 24,01 % C und 0,1153 g Wasser = 4,09 % H.

Berechnet für $C_3H_4(CH_3)_2S_3O_6$	Berechnet für $C_3H_3(CH_3)_3S_3O_6$	Gefunden:
C_5 = 22,9	C_6 = 26,09	24,01 % C
H_{10} = 3,82	H_{12} = 4,34	4,09 % H
S_3 = 36,64	S_3 = 34,78	—
O_6 = 36,64	O_6 = 34,78	—
100,00	100,00	

Da diese Substanzen sich Lösungsmitteln, die hier in Betracht kommen, wie siedender Eisessig oder heisser Alkohol, gegenüber fast gleich verhielten, in denen sie nur schwer löslich sind, wurden sie, in der Annahme, dass sich Löslichkeitsunterschiede ihrer Kaliumverbindungen zeigen würden, durch Lösen in 10 % Kalilauge in diese übergeführt. Die erhaltenen krystallinischen Salze zeigen die gleiche Eigenschaft, die schon bei den Salzen des Trisulfons hervortraten, sie dissociiren zum Theil beim Lösen in Wasser in das zugehörige Trisulfon und Kalilauge, wobei eine geringe Abscheidung des ersteren stattfindet. Aus diesem Grunde wurde beim Umkrystallisiren derselben aetzkalihaltiges Wasser verwendet. Aber weder aus den erhaltenen Salzen noch aus deren Mutterlaugen, von denen die ersteren sich mehr einem Trimethylsubstitutionsproducte, die letzteren einem Dimethylsubstitutionsproducte in der Zusammensetzung näherten, liessen sich einheitliche Körper gewinnen.

Die aus den Mutterlaugen durch Salzsäure gefällten Producte ergaben Werthe, die einem Dimethyltrimethylentrisulfon nahe kamen:

0,2275 g dieser Substanz gaben 0,1928 g Kohlensäure = 23,10 % C und 0,0842 g Wasser = 4,11 % H.

0,2319 g dieser Substanz lieferte 0,6297 g Bariumsulfat = 37,29 % S.

Berechnet für $C_3H_4(CH_3)_2S_3O_6$		Gefunden: I.	II.
C_5	= 60 = 22,9	23,10	—
H_{10}	= 10 = 3,82	4,11	—
S_3	= 96 = 36,64	—	37,29
O_6	= 96 = 36,64	—	—
	262 100,00		

Die aus den Kaliumsalzen erhaltenen Trisulfone lieferten folgende Werthe:

0,1875 g dieser Substanz gaben 0,1728 g Kohlensäure = 25,13 % C und 0,0735 g Wasser = 4,35 % H.

Berechnet für $C_3H_3(CH_3)_3S_3O_6$		Gefunden: I.	II.
C_6	= 26,09	25,13	—
H_{12}	= 4,34	4,35	—
S_3	= 34,78	—	35,41
O_6	= 34,78	—	—

0,1150 g dieser Substanz gaben 0,2965 Bariumsulfat = 35,41 % S.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren dieser aus den Kaliumverbindungen erhaltenen Körper aus viel heissem Wasser, dem etwas Alkohol zugefügt wurde, konnte schliesslich in geringer Menge ein aus seidenglänzenden, verfilzten Nadeln bestehendes Product erhalten werden, das man der Analyse nach als ein Trimethyltrimethylentrisulfon ansprechen kann.

Es war bei 340° noch nicht geschmolzen und sublimirte, schnell im Reagirrohr erhitzt, in wolligen Flocken, ohne vorher zu schmelzen.

Seiner procentischen Zusammensetzung nach ist es isomer mit den Trisulfonen des α- und β-Trithioacetaldehyd.

0,2051 g dieser Substanz gaben 0,1990 g Kohlensäure = 26,46 % Kohlenstoff und gaben 0,0895 g Wasser = 4,84 % Wasserstoff.

Berechnet für $C_3H_3(CH_3)_3S_3O_6$	Gefunden:
$C_6 = 26{,}09$	26,46 % Kohlenstoff
$H_{12} = 4{,}34$	4,84 % Wasserstoff
$S_3 = 34{,}78$	—
$O_6 = 34{,}78$	—

Alle diese methylirten Trisulfone unterscheiden sich vom Trimethylentrisulfon durch ihre Löslichkeit in viel heissem Wasser, Weingeist und Eisessig, von denen ihre Muttersubstanz kaum aufgenommen wird. Sie bleiben bis auf 300° erhitzt unverändert, sind bei 340° gebräunt und sublimiren beim schnellen Erhitzen in wolligen Flocken, ohne vorher zu schmelzen.

Gegen concentrirte Schwefelsäure und Alkalien verhalten sie sich wie das Trisulfon, sie sind gegen diese Agentien sehr beständig.

Mit einem Ueberschuss von Jodmethyl und Natronlauge erhitzt, werden die noch vorhandenen sauren Wasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt, wobei in jedem Falle das von Baumann und Fromm (loc. cit.) beschriebene Triacetontrisulfon gebildet wird.

Ebenfalls sind diese Wasserstoffatome durch Chlor und Brom substituirbar unter Bildung von methylirten Halogensubstitutionsproducten, von denen ein Bromkörper im III. Theile dieser Abhandlung näher beschrieben ist. Der angestellte Methylirungsversuch wurde nun in der Weise wiederholt, dass man die Reaction ohne Anwendung von Wärme sich vollziehen liess. Der Erfolg ist jedoch kein anderer, die Einwirkung des Methyljodids erfolgt in derselben Weise, jedoch nur langsamer und ist unter häufigem Umschütteln in einem Tage beendigt. In diesem Falle wurden die Trennungsversuche durch Anwendung von 10 % Natronlauge modificirt, wobei sich ergab, dass das Natriumsalz des Trisulfons fast vollständig auskrystallisirt, während die leichter löslichen Natriumverbindungen der methylirten Trisulfone in die Mutterlaugen übergehen.

Eine Erklärung für diesen unerwarteten Reactionsverlauf muss man in der Annahme suchen, dass das Natriumsalz des Trisulfons in wässriger Lösung in seine Componenten, Natronlauge und Trisulfon, zerfällt, wobei auch noch die Reactionsgeschwindigkeit mit ins Gewicht fällt.

Das aus einem der reagirenden Moleküle zuerst auftretende Monomethyltrisulfon wird alsbald durch die Gegenwart der Natronlauge und Jodmethyl weiter alkylirt, bis der Reaction durch den Verbrauch der berechneten Menge Methyljodid und Natronlauge eine Grenze gesetzt ist, die mit der Bildung eines Trimethyltrimethylentrisulfons erreicht ist. Ein anderer Theil der nicht in Reaction getretenen Moleküle des Trisulfons muss seines Lösungsmittels, der Natronlauge beraubt, sich unverändert abscheiden.

Folgende Gleichungen mögen die verschiedenen Phasen der Reaction wiedergeben, ohne den quantitativen Verhältnissen Rechnung zu tragen.

$$6\,C_3H_5NaS_3O_6 + 6\,H_2O + 6\,CH_3J$$
$$= 3\,C_3H_6S_3O_6 + 3\,C_3H_6S_3O_6 + 6\,NaOH + 6\,CH_3J.$$

a) $$3\,C_3H_6S_3O_6 + 3\,NaOH + 3\,CH_3J$$
$$= 3\,C_3H_5(CH_3)S_3O_6 + 3\,NaJ = 3\,H_2O.$$

b) $$2\,C_3H_5(CH_3)S_3O_6 + 2\,NaOH + 2\,CH_3J$$
$$= 2\,C_3H_4(CH_3)_2S_3O_6 + 2\,NaJ + 2\,H_2O.$$

c) $$C_3H_4(CH_3)_2S_3O_6 + NaOH + CH_3J$$
$$= C_3H_3(CH_3)_3S_3O_6 + NaJ + H_2O.$$

Auch bei Verwendung des Silbersalzes in wässriger Lösung trat zwar bald Reaction ein, indem sich reichliche Mengen von Jodsilber bildeten, aber durch den Nachweis von unverändertem Trisulfon war die Reaction in ähnlicher Weise wie oben, im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$C_3H_5AgS_3O_6 + H_2O + CH_3J = CH_3(OH) + AgJ$$
$$+ C_3H_6S_3O_6.$$

Dieser Vorgang ist nicht ohne Analogie, wenn man sich daran erinnert, dass das Silbersalz des Diaethyl-

sulfonphenylsulfonmethan $CAg\begin{cases}SO_2C_6H_5\\SO_2C_2H_5\\SO_2C_2H_5\end{cases}$ in wässeriger Lösung beim Erhitzen mit Jodmethyl auf 100° im gleichen Sinne unter Rückbildung des zugehörigen Trisulfons reagirt. (E. Laves, Zur Kenntniss der Polysulfone, Dissert., Würzburg 1891.) Trockenes Silbersalz oder das Kaliumsalz des Trimethylentrisulfons mit Jodmethyl und Benzol im geschlossenen Rohr auf 140° erhitzt, reagirten nicht auf einander.

Entsprechend diesem beobachteten schnellen Reactionsverlaufe bei Einwirkung der berechneten Mengen Jodmethyl auf das Natriumsalz des Trisulfons, gelingt die Substitution aller sauren Wasserstoffatome durch Methylgruppen bei Anwendung von überschüssigen Mengen dieses Reagens ungemein leicht.

Erwärmt man eine wässerig alkoholische Lösung des Natriumsalzes mit einem grossen Ueberschuss von Jodmethyl und Natronlauge, so erhält man in kurzer Zeit das

Hexamethyltrimethylentrisulfon $(C_3(CH_3)_6S_3O_6)$ in fast quantitativer Ausbeute. Durch Behandlung mit verdünnter Natronlauge werden die geringen Spuren nicht vollständig methylirter Producte entzogen, während das Hexamethyltrimethylentrisulfon, da es durch den Eintritt von 6 Methylgruppen an Stelle der sauren Wasserstoffatome eine neutrale Verbindung geworden ist, in Alkalien unlöslich ist und zurückbleibt.

In viel heissem Wasser ist es schwer löslich, leichter in Alkohol, dem etwas Benzol zugesetzt ist, ferner im Aceton und Chloroform bei Siedehitze. In schönen wohlausgebildeten zolllangen Nadeln, die bei 302° schmelzen, krystallisirt es aus Eisessig und ist in allen seinen Eigenschaften identisch mit dem Triacetontrisulfon, welches Baumann und Fromm bei der Oxydation des Trithio-

aceton erhielten (Ber. XXII, 2598) und das ferner bei der Einwirkung von Jodmethyl und Natronlauge auf die beiden Trisulfone des α- und β-Trithioacetaldehyd gebildet wird. (Ber. XXII, 2609.) Durch Kochen mit Alkalien wird es durchaus nicht verändert, in concentrirter Schwefelsäure löst es sich beim Erhitzen vollständig auf und krystallisirt beim Erkalten in weissen glänzenden Nadeln wieder aus. In allen diesen Eigenschaften verhält es sich wie ein Derivat des gegen Säuren und Alkalien so sehr beständigen Trimethylentrisulfons.

0,2124 g der bei 302° schmelzenden Substanz gaben 0,2642 g Kohlensäure = 33,92 % Kohlenstoff und 0,1090 g Wasser = 5,69 % Wasserstoff.

Berechnet für $C_3(CH_3)_6S_3O_6$	Gefunden:
C = 33,96	33,92 % C
H = 5,66	5,69 % H.

Die Aethylderivate des Trimethylentrisulfons.

Nachdem die successive Einführung von Methylgruppen nicht geglückt war, musste es von Interesse erscheinen, auch auf die Verhältnisse bei Einwirkung anderer Alkyle, wie Jodaethyl, näher einzugehen, vielleicht liess sich hier ein günstigeres Resultat erzielen.

Unter ganz analogen Bedingungen wie bei den Methylirungsversuchen wurde auch bei der Einwirkung von Aethyljodid auf das Natriumsalz des Trimethylentrisulfons verfahren, indem man auch hier von Mengenverhältnissen ausging, die ein Monoaethyltrimethylentrisulfon erwarten liessen.

Allein hier macht sich im Gegensatz zur Methylirung schon ein auffallender Unterschied der Reaction geltend, die weit langsamer eintritt.

Erst nach zweistündigem Ersitzen auf dem Dampfbade am Rückflusskühler trat eine Abscheidung krystallinischer Producte ein, die sich nach und nach reichlich vermehrten, und nach nahezu vier Stunden war mit dem Eintritt der neu-

tralen Reaction der Flüssigkeit das Ende der Einwirkung erreicht. Die abfiltrirte Flüssigkeit zeigte Reaction auf Jodnatrium, und liess auf Zusatz von Salzsäure keine Abscheidung erkennen.

Da sich das krystallinische Reactionsproduct in siedendem Alkohol vortheilhafter löslich erwies, als in heissem Wasser, so wurde es mit jenem Lösungsmittel wiederholt ausgekocht, wobei der grössere Theil in Lösung ging und beim Erkalten auskrystallisirte. Die so erhaltenen seidenglänzenden, verfilzten Nädelchen schmolzen unter Zusammensintern und Zersetzung bei 310—315°, lösten sich leicht in Natronlauge und heisser concentrirter Schwefelsäure, waren wenig löslich in Benzol, Aether, Chloroform und Aceton, nahmen bei der Einwirkung von Bromwasser reichlich Brom auf, wobei Substitution der sauren Wasserstoffatome statthat, und erwiesen sich der Analyse nach als ein Gemenge eines Mono- und Diaethyltrimethylentrisulfons.

0,1855 g dieser Substanz gaben 0,1695 g Kohlensäure = 24,92 % C und 0,0703 g Wasser = 4,21 % H.

0,1013 g dieser Substanz gaben 0,2518 g Bariumsulfat = 34,14 % S.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_3H_5(C_2H_5)S_3O_6$	$C_3H_4(C_2H_5)_2S_3O_6$	I.	II.
$C_5 = 22,9$	$C_7 = 28,97$	24,92	—
$H_{10} = 3,82$	$H_{14} = 4,83$	4,21	—
$S_3 = 36,64$	$S_3 = 33,10$	—	34,14
$O_6 = 36,64$	$O_6 = 33,10$	—	—
100,00	100,00		

Der in Alkohol unlösliche kleinere Theil des Reactionsproductes, der, über 330° hinaus erhitzt, noch nicht geschmolzen war und, im Reagirrohr schnell erhitzt, unter theilweiser Zersetzung der Flocken sublimirte, musste der Analyse zufolge für das unveränderte Trisulfon angesprochen werden, das durch geringe Antheile der oben erhaltenen Gemenge verunreinigt war.

0,2510 g Substanz gaben 0,1508 g Kohlensäure = 16,38 % C und 0,0725 g Wasser = 3,21 % H.

Berechnet für $C_3H_6S_3O_6$	Gefunden:
C = 15,38	16,38
H = 2,56	3,21

Durch Lösen in Natronlauge, aus welcher der grösste Theil als das tafelförmige Natriumsalz auskrystallisirte, wurde hierfür ein weiterer Beweis erbracht.

Nachdem die zuerst erwähnten Substanzen, die Gemenge von Mono- und Diaethyltrisulfon, mehrmals aus heissem Alkohol, dem etwa ein Fünftel seines Volumens an Benzol zugesetzt war, umkrystallysirt waren, konnte nur eine Erhöhung des Schmelzpunktes auf 320—324° und eine Abnahme des Kohlenstoffgehalts constatirt werden.

Durch Lösen in Kalilauge liess sich ebenso wenig wie bei den methylirten Producten eine Trennung der Sulfongemenge erzielen.

Wird der oben beschriebene Versuch in der Weise abgeändert, dass man die wässrig-alkoholische Lösung des Natriumsalzes mit der berechneten Menge Jodäthyl bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, so findet auch nach tagelanger Einwirkung keine Abscheidung statt, erst beim Erwärmen tritt dann die obenerwähnte Reaction ein, die ein gleiches Resultat liefert.

Auch ein Versuch mit dem Silbersalz verlief wie bei der Einwirkung von Methyljodid in der dort angegebenen Weise. Durch den Nachweis von Jodsilber und unverändertem Trisulfon war ein weiterer Beweis für die Dissociation des Silbersalzes in wässriger Lösung erbracht.

Wie schon oben erwähnt wurde, macht sich bei der Aethylirung ein weit langsamerer Reactionsverlauf als bei der Methylirung bemerkbar. Während dort die Abscheidung krystallinischer Producte in relativ kurzer Zeit beendet ist, schreitet sie hier nur langsam fort und bedarf eines vierstündigen Erhitzens, während dort die Bildung eines Trimethylsubstitutionsproductes erreicht wird, hat es hier

mit dem Ersatz von nur 2 Wasserstoffatomen durch Aethylgruppen sein Bewenden.

In beiden Fällen wird Trimethylentrisulfon regenerirt, es verdankt seine Abscheidung der Dissociation seines Natriumsalzes.

Dieses träge Verhalten dem Aethyljodid gegenüber kommt in noch weit höherem Maasse bei den Versuchen zur Geltung, die auf den Ersatz aller 6 Wasserstoffatome des Trimethylentrisulfons durch Aethylgruppen hinzielen. Nicht nur nimmt mit steigender Anzahl der eingeführten Alkyle die Fähigkeit, weitere Reste einzuführen, ab, sondern auch durch stetig fortschreitende Aetherbildung, für welche günstige Bedingungen gegeben sind, werden reichliche Mengen Jodaethyl der Hauptreaction entzogen.

Das Hexaaethyltrimethylentrisulfon ($C_3(C_2H_5)_6S_3O_6$).

Erhitzt man 1 Molekül Trimethylentrisulfon mit je 6 Molekülen Jodaethyl und Natronhydrat in wässrig alkoholischer Lösung am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, so ist nach 8 Stunden eine Abscheidung eines Reactionsproductes noch nicht eingetreten. Unter Aetherbildung, die während dieser ganzen Zeit zu beobachten ist, ist die Einwirkung nahezu bei der Bildung eines Triaethylsubstitutionsproductes stehen geblieben. Erst nach wiederholtem mehrtägigen Erhitzen dieses Körpers mit einem grossen Ueberschuss von Jodaethyl und Natronlauge in Druckflaschen auf 100° und nach wiederholter Zugabe dieser Agentien gelingt es, das Hexaaethyltrimethylentrisulfon in grösserer Menge zu gewinnen. Das krystallinische Reactionsproduct, dem man das beigemengte Aldehydharz durch Waschen mit Aether entzieht, wird wiederholt mit verdünnter Natronlauge zur Entfernung der alkylärmeren Nebenproducte ausgekocht.

Aus Alkohol, dem etwas Benzol zugesetzt ist, umkrystallisirt, gewinnt man es in zolllangen derben Nadeln vom Schmelzpunkt 208°.

Analyse:

0,1689 g dieser bei 208° schmelzenden Substanz gaben 0,2776 g Kohlensäure = 44,82 % C und 0,1154 g Wasser = 7,58 % H.

0,2130 g Substanz gaben 0,3694 g Bariumsulfat = 23,81 % S.

Berechnet für $C_3(C_2H_5)_6S_3O_6$		Gefunden:
$C_{15} = 180$	44,77	44,82
$H_{30} = 30$	7,47	7,58
$S_3 = 96$	23,88	23,81
$O_6 = 96$	23,88	—
402	100,00	

In Wasser ist es fast unlöslich, in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich, ebenso verhält es sich gegen Aether, Chloroform und Aceton, weit leichter wird es von Benzol aufgenommen. Von concentrirter Schwefelsäure wird es beim Erhitzen gelöst, aber nicht verändert, aus der erkalteten Flüssigkeit krystallisirt es in feinen Nadeln wieder aus. Gegen kochende Alkalien, in denen es unlöslich, ist es wie sein Verwandter, das Hexamethyltrimethylentrisulfon, beständig. Seiner Zusammensetzung nach muss es mit dem Trisulfon, das aus dem Trithioaethylketon zu gewinnen ist, identisch sein und ferner muss es aus den beiden noch unbekannten Trisulfonen des α- und β-Trithiopropionaldehyd durch Aethylirung gebildet werden.

Von den unvollständig aethylirten Trimethylentrisulfonen, die bei der Darstellung des obigen Hexaaethyltrisulfons beim Auskochen mit Natronlauge erhalten wurden, sei hier noch eines Körpers Erwähnung gethan, dessen Kaliumverbindung sich in schön ausgebildeten sternförmig gruppirten Prismen nach mehrtägigem Stehen aus den Mutterlaugen abgeschieden hatte. Aus dem mit Hülfe von wenig verdünnter Natronlauge gelösten Kaliumsalz durch Salzsäure abgeschieden, krystallisirte diese Verbindung aus heissem Alkohol unter Zusatz von Benzol in glänzenden,

kurzen Prismen vom glatten Schmelzpunkt 175°. Die Analyse zeigte, dass dieser Körper, der nach seinem Verhalten eine einheitliche Substanz darstellt, ein **Tetraaethyltrimethylentrisulfon** ist.

Analyse:

0,1738 g Substanz vom Schmelzpunkt 175° gaben 0,2415 g Kohlensäure = 37,88 % C und 0,0996 g Wasser = 6,34 % H.

0,1625 g Substanz gaben 0,3244 g Bariumsulfat = 27,42 % S.

Berechnet für: $C_3H_2(C_2H_5)_4S_3O_6$		Gefunden: I.	II.
$C_{11} = 132$	38,15	37,88	—
$H_{22} = 22$	6,36	6,34	—
$S_3 = 96$	27,74	—	27,42
$O_6 = 96$	27,74	—	—
346			

Die Propylderivate des Trimethylentrisulfons.

Den im Folgenden beschriebenen Versuchen, die zur Untersuchung der Propylderivate des Trimethylentrisulfons unternommen wurden, lag ebenfalls, wie bei den übrigen Versuchsreihen, der leitende Gedanke zu Grunde, ein der Zusammensetzung des Natriumsalzes entsprechendes Monoderivat zu gewinnen, auf dem sich möglicher Weise die übrigen Abkömmlinge aufbauen liessen.

Wird die wässrig alkoholische Lösung eines Moleküls Natriumsalz mit einem Molekül Propyljodid am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, so tritt auch hier, ähnlich wie es bei der Aethylirung beobachtet wurde, nur sehr langsam eine sichtbare Einwirkung unter Abscheidung krystallinischer Substanzen ein. Erst nach 24stündigem Erhitzen konnte das Ende der Einwirkung mit dem Eintritt der neutralen Reaction der Flüssigkeit erreicht werden.

Da nach den früher gemachten Erfahrungen die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass auch in diesem

Reactionsproduct ein Gemenge mehrerer Substanzen vorlag, indem gleichfalls eine Rückbildung von Trisulfon stattgefunden hatte, wurde es wiederholt mit Alkohol, dem etwas Benzol zugesetzt war, ausgekocht. Während der grösste Theil der Substanz nach und nach in Lösung ging und beim Erkalten in feinen Nadeln sich ausschied, blieb nur ein geringer Theil ungelöst, der auch durch wiederholtes Ausziehen mit kochendem Eisessig nicht in Lösung zu bringen war, und dessen Identität mit dem Trimethylentrisulfon festgestellt wurde. Nach wiederholtem Umkrystallisiren der aus Alkohol erhaltenen Substanzen aus siedendem Eisessig wurden feine verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 297° gewonnen, deren Analyse für ein Dipropyltrimethylentrisulfon passende Werthe lieferte.

0,1697 g dieser Substanz gaben 0,2015 g Kohlensäure = 33,75 % C und 0,0855 g Wasser = 5,67 % H.

0,1540 g dieser Substanz gaben 0,3345 g Bariumsulfat = 29,76 % S.

Berechnet für $C_3H_4(C_3H_7)_2S_3O_6$		Gefunden: I.	II.
C_9 = 108	= 33,96	33,75	—
H_{18} = 18	= 5,66	5,67	—
S_3 = 96	= 30,19	—	29,76
O_6 = 96	= 30,19	—	—
318	100,00		

Ueber seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt, sublimirt der grössere Theil der Substanz in wolligen Flocken, ein kleiner Theil erleidet unter Abscheidung von Kohle Zersetzung. In Wasser und verdünnten Säuren ist das Dipropyltrimethylentrisulfon unlöslich. In Aether, Chloroform und Benzol ist es schwer, in siedendem Alkohol und heissem Eisessig ist es leichter löslich. Es ist isomer mit dem Hexamethyltrimethylentrisulfon, von dem es sich durch die Löslichkeit in Alkalien und sein Verhalten gegen Brom unterscheidet, weil es noch 4 saure Wasserstoffatome enthält.

Die Substitution aller 6 sauren Wasserstoffatome des Trimethylentrisulfons durch Propylgruppen erfolgt analog aus den beim Hexaaethyltrisulfon angeführten Gründen nur sehr schwer.

Zur Erreichung dieses Zieles wurde das Natriumsalz des Trisulfons in wässrig alkoholischer Lösung mit einem grossen Ueberschuss von Propyljodid und Natronlauge drei Tage lang erhitzt, wobei dafür Sorge getragen wurde, dass das verbrauchte Propyljodid wiederholt durch Zugabe neuer Mengen und der berechneten Mengen Natronhydrat ergänzt wurde. Unter reichlicher Bildung von Propylaethyläther, der seine Entstehung dem in der Flüssigkeit gelösten Natriumalkoholat und der Gegenwart des Propyljodids verdankt, vollzieht sich der Ersatz der 6 sauren Wasserstoffatome bis zur Bildung des Hexapropyltrimethylentrisulfons nach und nach, das neben alkylärmeren Producten an der Oberfläche der Reactionsflüssigkeit als gelbes, zähflüssiges Oel abgeschieden wird. Nach Entfernung des beigemengten Aldehydharzes durch Waschen mit Aether erstarrt es zu einer krystallinischen Masse, die wiederholt mit verdünnter Natronlauge ausgekocht wird, um die alkylärmeren in Alkali löslichen Trisulfone zu entfernen. Der in der Natronlauge unlösliche Theil liefert nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol das Hexapropyltrimethylentrisulfon in gut ausgebildeten Prismen vom Schmelzpunkt 133°.

Analyse:

0,1865 g dieser Substanz gaben 0,3536 g Kohlensäure = 51,71 % C und 0,1447 g Wasser = 8,62 % H.

0,1851 g dieser Substanz gaben 0,2646 g Ba SO_4 = 19,64 % S.

Berechnet für: $C_3(C_3H_7)_6S_3O_6$			Gefunden: I.	II.
C_{21}	= 252	= 51,85	51,71	—
H_{42}	= 42	= 8,64	8,62	—
S_3	= 96	= 19,75	—	19,64
O_6	= 96	= 19,75	—	—
	486	99,99		

Das Hexapropyltrimethylentrisulfon ist in Wasser und verdünnten Säuren ganz unlöslich. In Weingeist und Benzol ist es leicht, schwerer in Aether und Cloroform löslich, von siedendem Eisessig wird es leicht aufgenommen. Von Alkalien, in denen es als neutrale Verbindung unlöslich ist, wird es auch beim längeren Kochen nicht verändert. Von concentrirter Schwefelsäure wird es beim Erwärmen gelöst und beim Erkalten oder Wasserzusatz wieder ausgeschieden. Concentrirte Salpertersäure ist auch beim Kochen ohne alle Einwirkung, ebenso wird es von Brom nicht angegriffen. Diese Eigenschaften charakterisiren es als ein vollständig alkylirtes Derivat des Trimethylentrisulfons.

Die Benzylderivate des Trimethylentrisulfons.

Obgleich das Benzylchlorid als Halogenderivat auf das Trimethylentrisulfon bei Gegenwart von Natronlauge ziemlich leicht einwirkt und in seiner Reactionsfähigkeit dem Methyljodid weit näher steht als dem Aethyljodid, so ist es nicht gelungen, die Bedingungen zu ermitteln, die den Ersatz aller 6 sauren Wasserstoffatome des Trisulfons durch Benzylgruppen herbeiführen.

Erhitzt man die wässrige Natriumsalzlösung des Trisulfons, der etwas Alkohol zugefügt ist, mit einem grossen Ueberschuss von Benzylchlorid und Natronlauge in Druckflaschen eine halbe Stunde unter häufigem kräftigen Durchschütteln der Flüssigkeiten auf 100°, so wird ein hellgelb gefärbtes Oel erhalten, das nach dem Abtreiben des überschüssigen Benzylchlorids mit Wasserdampf zu einer festen Masse erstarrt. Die darüberstehende alkalische Flüssigkeit lässt auf Zusatz von Salzsäure durch eintretende Fällung noch grosse Mengen alkalilöslicher Trisulfone erkennen. Die schwachgelblich gefärbte amorphe in Natronlauge unlösliche Masse wird zerrieben, zur Entfernung der harzartigen Producte mit Aether digerirt, mehrmals mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, erst aus Weingeist und dann

schliesslich wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt. Es resultiren feine Nadeln vom Schmelzpunkt 171—172°.

Die Analyse ergab für ein Tetrabenzyltrimethylentrisulfon folgende Werthe:

0,2030 g dieser Substanz gaben 0,4670 g Kohlensäure = 62,73 % C und 0,0960 g Wasser = 5,21 % H.

0,2204 g dieser Substanz gaben 0,2572 g Bariumsulfat = 16,03 % S.

Berechnet für:			Gefunden:	
$C_3H_2(CH_2C_6H_5)_4S_3O_6$			I.	II.
C_{31} = 372	=	62,62	62,73	—
H_{30} = 30	=	5,05	5,21	—
S_3 = 96	=	16,16	—	16,03
O_6 = 96	=	16,16	—	—
594		99,99		

Das Tetrabenzyltrimethylentrisulfon ist in heissem Wasser und in verdünnter heisser Natronlauge, in der es zu einer zähen Masse erweicht, vollständig unlöslich.

In siedendem Alkohol und Benzol ist es ziemlich leicht, schwerer in Aether und Chloroform löslich. Von Eisessig wird es leicht beim Erwärmen aufgenommen. Wiederholt man den oben beschriebenen Versuch und lässt die Einwirkung des Benzylchlorids zur Erlangung eines Hexabenzylproductes längere Zeit stattfinden, so färbt sich die alkalische Reactionsflüssigkeit nach und nach dunkel und es hinterbleibt ein zähflüssiges braunes Oel, das nach Entfernung des überschüssigen Benzylchlorids auch nach tagelangem Stehen seine Consistenz nicht ändert. Es gelingt nicht, die harzartigen Producte, die die zähe Beschaffenheit des Oeles bedingen, durch Waschen mit Alkohol und Aether zu entfernen. Aus der alkoholisch-ätherischen Lösung, die keine Spur von Krystallisation zeigt, scheidet sich das rothbraune zähflüssige Oel beim langsamen Verdunsten unverändert wieder aus. Aus der alkalischen Reactionsflüssigkeit lassen sich noch bedeutende Mengen unveränderten und benzylirten Trisulfons durch Salzsäure abscheiden.

Halogensubstitutionsproducte.

Weit leichter und in vollkommener Weise als durch Alkyle gelingt die Substitution der sauren Wasserstoffatome des Trimethylentrisulfons durch die Halogene Chlor und Brom und zwar werden bei deren Einwirkung zugleich alle 6 Wasserstoffatome ersetzt.

Das Hexabromtrimethylentrisulfon ($C_3 Br_6 S_3 O_6$).

Da das Trisulfon in den für Bromirungszwecken geeigneten Lösungsmitteln gleich unlöslich ist, so wird in der Weise verfahren, dass zu dem mit Wasser angeriebenen und von den gröberen Theilen abgeschlemmten Producte so lange Bromwasser hinzugefügt wird, bis auch beim längeren Stehen am directen Sonnenlichte eine Entfärbung der Flüssigkeit nicht mehr eintritt. Die Ausbeute ist gut, aber nicht quantitativ zu nennen, da eine reichliche Bildung von Schwefelsäure in der vom Reactionsproduct abfiltrirten Flüssigkeit nachgewiesen werden kann. Aus mässig concentrirter Essigsäure, in welcher der Bromkörper leicht löslich ist, krystallisirt er in derben Prismen vom Schmelzpunkt 146°. Ueber diesen Punkt hinaus erhitzt, tritt eine Zersetzung der röthlichen Flüssigkeit unter reichlicher Abgabe von Bromdämpfen ein. Ebenfalls leicht löslich ist er in Benzol, Aether, Chloroform und Aceton. In Wasser fast unlöslich, ertheilt er dennoch dem Speichel einen intensiv bittern lang anhaltenden Geschmack und ruft auf der Magenschleimhaut stark irritirende Entzündung hervor. Auch von Alkohol wird das bromirte Trisulfon beim Erhitzen aufgenommen, erleidet aber zum Theil eine Zersetzung, die dem Aldehyd-Geruche nach zu urtheilen auf eine Bromabspaltung schliessen läst. Eine ähnliche Zersetzung findet in erhöhtem Maasse schon beim gelinden Erwärmen mit Ammoniak, kaustischen und kohlensauren Alkalien unter Auflösung des Bromproductes statt. Unter Bildung von Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure tritt

ein vollständiger Zerfall des Moleküls, nicht aber eine Rückbildung des Trisulfons oder Ersatz der Methylenwasserstoffe durch Sauerstoff ein. Eine ebenfalls bequeme Methode zur Darstellung dieses Körpers besteht in der Einwirkung von Brom auf in Benzol fein suspendirtes Trisulfon. Mit dem Entweichen vom Bromwasserstoff geht eine Auflösung des bromirten Trisulfons Hand in Hand, das aus der verdunstenden Benzollösung in glasglänzenden Nadeln vom angegebenen Schmelzpunkt auskrystallisirt.

0,2138 g dieser Substanz gaben 0,3404 g Ag Br = 67,73 % Br und gaben 0,2120 g Ba SO_4 = 13,62 % S.

Berechnet für: $C_3 Br_6 S_3 O_6$			Gefunden:
C_3	= 36	= 5,09	—
Br_6	= 480	= 67,79	67,73 % Br.
S_3	= 96	= 13,56	13,62 % S.
O_6	= 96	= 13,56	—
	708	100,00	

Das Hexachlortrimethylentrisulfon ($C_3 Cl_6 S_3 O_6$).

Analog wie bei dem Hexabromid angegeben, gelangt man beim Durchleiten von Chlor durch in Wasser suspendirtes Trisulfon bei Gegenwart des directen Sonnenlichtes unter häufigem Umschütteln zum Hexachlorproduct von amorphem Aussehen. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig, in dem es leicht löslich ist, erhält man es in ansehnlichen glänzenden Prismen, die bei 252° unter Zersetzung und Aufschäumen schmelzen und in Benzol, Aether, Chloroform, nicht aber in Wasser löslich sind. In seinem Verhalten gegen Alkohol und Alkalien, durch welch' letztere eine vollständige Zersetzung des Moleküls ohne Rückbildung von Trisulfon stattfindet, ist das Hexachlortrimethylentrisulfon seinem Verwandten ausserordentlich ähnlich, und es lässt sich nur sein höher liegender Schmelzpunkt als charakteristisches Merkmal anführen, in dem es wesentlich von ihm abweicht.

0,2710 g Substanz gaben 0,5304 g $AgCl$ = 48,41 % Cl und 0,4285 g $BaSO_4$ = 21,72 % S.

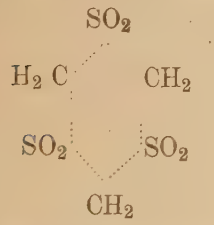
Berechnet für: $C_3Cl_6S_3O_6$			Gefunden:
C_3 =	36 =	8,16	—
Cl_6 =	213 =	48,30	48,41 % Br
S_3 =	96 =	21,77	21,82 % S
O_6 =	96 =	21,77	—
	441	100,00	

Eine vollständige oder auch nur theilweise Substitution der Wasserstoffatome des Trimethylentrisulfons durch Jod konnte nicht erzielt werden. Versuche, die unter den bei der Bromirung und Chlorirung glatt zum Ziele führenden Bedingungen mit Eisessig- oder Benzollösung angestellt wurden, verliefen resultatlos, indem keine Einwirkung statt hatte. Auch durch längeres Kochen von fein geschlemmtem Trisulfon mit Jod-Jodkaliumlösung trat keine Reaction ein. Schliesslich wurde das Hexachlorid mit Jod-Jodkaliumlösung erhitzt. Ausser der Abscheidung von reichlichen Mengen Jod konnte nur der Zerfall des Chlorsubstitutionsproductes nachgewiesen werden.

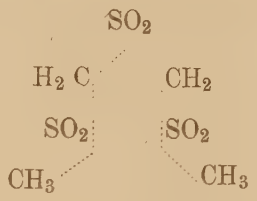
Am Schlusse des ersten Theiles dieser Abhandlung möge hier eine Parallele Stellung finden, die sich aus den nahen Beziehungen hinsichtlich der Constitution zwischen dem Trimethylentrisulfon und dem Dimethyldimethylentrisulfon ergiebt, das von Baumann bei seinen Untersuchungen über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Formaldehyd bei Ausschluss von Condensationsmitteln dargestellt wurde und dem das nicht isolirbare Thiodimethylenmercaptan $S<\begin{matrix}CH_2\,SH\\CH_2\,SH\end{matrix}$ zu Grunde liegt. (Ber. XXIII, 1872.

Während im Trimethylentrisulfon seiner Bildung aus Trimethylensulfid entsprechend symmetrische Bindung der Kohlenstoffatome und der Sulfongruppen durch Ring-

schliessung erfolgt ist, stellt das Dimethyldimethylentrisulfon seiner Entstehung aus dem genannten Mercaptan zufolge eine offene Kette von Kohlenstoffatomen und Sulfongruppen dar, welche ebenfalls mit einander abwechseln, wie es folgende Formeln veranschaulichen:



Trimethylentrisulfon.



Dimethyldimethylentrisulfon.

Aus diesem verschiedenartigen Aufbau der beiden Moleküle erklärt sich auch ihr ungleiches Verhalten.

Bei dem Trimethylentrisulfon erstreckt sich der Einfluss der drei Sulfongruppen auf 6 Wasserstoffatome, die durch Metalle, Alkyle und Halogene vertretbar sind, das andere Trisulfon enthält nur 4 leicht durch Halogene ersetzbare Wasserstoffatome.

Das ringförmige Trisulfon liefert mit Alkalien gut krystallisirende Metallverbindungen, zu deren Bildung das Trisulfon mit offener Kette nicht befähigt ist. Zwar löst es sich in Alkalien leicht auf, aber es verhält sich wie die Methylendisulfone von der Formel: $CH_2 < \begin{matrix} SO_2\,R \\ SO_2\,R, \end{matrix}$ aus der eingeengten alkalischen Lösung krystallisirt es unverändert wieder aus. Hierbei ist noch hervorzuheben, dass es beim längeren Kochen dieser Lösung eine langsam eintretende Verseifung erleidet, die durch Gegenwart von Jodalkyl begünstigt wird, so dass es nicht gelingt, die 4 sauren Wasserstoffatome durch Alkyle zu substituiren. Und grade in diesem Verhalten liegt ein weiterer Unterschied zwischen beiden Sulfonen, welcher die Bedeutung der Ringbildung für die grössere Beständigkeit der Verbindungen erkennen lässt. Das Trimethylentrisulfon ist

gegen Alkalien auch bei Gegenwart von Jodmethyl durchaus beständig. Beim Erhitzen mit anderen Jodalkylen zeigt allerdings das Trisulfon auch eine mehr oder weniger deutlich eintretende Verseifung, welche sich bemerkbar macht durch das Auftreten von Schwefelsäure und durch die Ausbeute an den alkylirten Trisulfonen, welche immer hinter der theoretischen zurückbleibt.

III. Das Trimethylendisulfonsulfid.

($C_3 H_6 S_3 O_4$.)

In dem ersten Theile dieser Abhandlung wurde gezeigt, dass bei der Oxydation des Trithioformaldehyds durch Kaliumpermanganat bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure ausser dem Trimethylentrisulfon auch noch ein sauerstoffärmeres Oxydationsproduct, das Trimethylendisulfonsulfid, erhalten wird.

Es wurde ferner erwähnt, dass dessen Ausbeute von den Oxydationsbedingungen abhängig ist, so zwar, dass bei Anwendung von Wärme die Ausbeute sich vermindert, bei Ausschluss derselben aber im Verhältniss zur Menge des Hauptproductes sich vermehrt. An jener Stelle sind auch die verschiedenen Methoden angegeben worden, die zur Trennung dieser beiden Körper führen.

Am bequemsten trennt man das Disulfonsulfid vom Trisulfon, indem man das bei der Oxydation entstehende Rohsulfon in überschüssiger heisser Kalilauge löst, das Kaliumsalz des Trisulfons auskrystallisiren lässt und aus den Mutterlaugen das Disulfonsulfid, dem nur wenig Trisulfon beigemengt ist, durch Salzsäure fällt. Aus letzterem Gemenge wird das Disulfonsulfid durch Auskochen mit vielem Wasser unter Zugabe von Thierkohle rein erhalten; beim Erkalten der heissen Lösung krystallisirt es in feinen Nädelchen aus. Es unterscheidet sich vom Trisulfon durch seine grössere Löslichkeit in

heissem Wasser. Von heissem Eisessig, siedendem Alkohol oder Benzol wird es nur in geringerer Menge aufgenommen. Bei 300° wird es gebräunt, ist bei 340° noch nicht geschmolzen und erleidet bei höherer Temperatur Zersetzung, wobei ein Theil der Substanz schmilzt, ein anderer Theil sublimirt.

Analyse:

0,2266 g Substanz gaben 0,1502 g Kohlensäure = 18,07 % C und 0,0650 g Wasser = 3,18 % H.

0,2288 g Substanz gaben 0,7942 g Bariumsulfat = 47,63 % S.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_3H_6S_3O_4$		I.	II.
$C_3 = 36$	= 17,82	18,07	—
$H_6 = 6$	= 2,97	3,18	—
$S_3 = 96$	= 47,52	—	47,63
$O_4 = 96$	= 31,68	—	—
202			

Bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat in verdünnter schwefelsaurer Lösung wird es bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam zum Trisulfon oxydirt. Erst beim längeren Erwärmen auf dem Wasserbade findet eine deutliche Reaction statt, die aber der Kohlensäureentwickelung nach zu urtheilen, nicht glatt verläuft, welche Beobachtung bei der Oxydation in essigsaurer Lösung durch die Bildung von Schwefelsäure bestätigt werden konnte. Mit concentrirter Salpetersäure tritt theilweise Zersetzung unter Entwickelung von Stickstoffdioxyd und Schwefelsäure ein, ein anderer Theil scheidet sich in feinen Nadeln aus der erkalteten Lösung unverändert wieder aus. Durch sein Verhalten beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, welche einen vollständigen Zerfall des Moleküls unter Abscheidung von Schwefel und Schwefliger-Säure herbeiführt, unterscheidet es sich wesentlich von seinem sauerstoffreicheren Oxydationsproduct, dem Trimethylentrisulfon. In Ammoniak, Alkali-

carbonaten, aus denen es Kohlensäure auszutreiben vermag, und in Aetzalkalien ist es leicht löslich, geht aber mit diesen im Unterschiede zum Trisulfon keine krystallisirenden Metallverbindungen ein, sondern scheidet sich aus der concentrirten oder eingeengten Lösung unverändert wieder aus. Im Gegensatz zum Trisulfon ist das Disulfonsulfid gegen Alkalien wenig beständig, es wird beim längeren Erhitzen zum grossen Theil unter Bildung von Schwefelsäure verseift. Zum quantitativen Nachweis dieser Zersetzung wurden 5,23 g Disulfonsulfid und 50,0 g 5 % reiner Natronlauge 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Aus der erkalteten gelbgefärbten Lösung wurde mit Salzsäure das unangegriffene Disulfonsulfid abgeschieden, wobei ein lauchartiger Geruch und viel Schweflige-Säure bemerkbar waren. Das salzsaure Filtrat, welches beim Eindampfen auf dem Wasserbade noch reichlich Schweflige-Säure abgab, hinterliess einen festen Rückstand, in dem Chlornatrium und Natriumsulfat nachgewiesen werden konnten. Aus dem Gewichte des unverändert gebliebenen Disulfonsulfids, welches 3,92 g betrug, geht hervor, dass 26 % der Substanz durch Alkali verseift waren.

Durch die Stellung nur einer Methylengruppe zwischen 2 Sulfonresten (SO_2) besitzen 2 Wasserstoffatome saure Eigenschaften, die der Substitution durch Alkyle fähig sind unter Bildung von dialkylirten Substitutionsproducten.

Die Methylderivate des Trimethylendisulfonsulfids.

Das Dimethyltrimethylendisulfonsulfid

$$(C_3H_4(CH_3)_2S_3O_4),$$

entsteht in quantitativer Ausbeute durch Erwärmen einer stark alkalischen Trimethylendisulfonsulfidlösung, der etwas Alkohol zugefügt ist, mit überschüssigem Jodmethyl. Die

Reaction verläuft ungemein schnell und dies Verhalten steht mit der Leichtigkeit, mit welcher 6 Methylgruppen in das Trisulfon eingeführt werden können, in Uebereinstimmung. Verschiedene Versuche, die darauf hinzielten, durch Einwirkung der für ein Wasserstoffatom berechneten Menge Jodmethyl und Natronhydrat zu einem Monomethyltrimethylendisulfonsulfid zu gelangen, schlugen stets fehl, da die Reaction in jedem Falle zum Ersatz beider Wasserstoffatome führte, indem neben Dimethyltrimethylendisulfonsulfid unverändertes Disulfonsulfid zurückgebildet wurde. Aus Eisessig wiederholt umkrystallisirt stellt das Dimethylsubstitutionsproduct feine glasglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 319° dar.

Die Analyse bestätigte den Eintritt von 2 Methylgruppen in das Disulfonsulfid.

0,2028 g dieser Substanz gaben 0,1932 g Kohlensäure = 25,98 % C und 0,0798 g Wasser = 4,37 % H.

0,1875 g dieser Substanz gaben 0,5682 g $BaSO_4$ = 41,61 % S.

0,1860 g dieser Substanz gaben 0,5652 g $BaSO_4$ = 41,73 % S.

Berechnet für $C_3H_4(CH_3)_2S_3O_4$		Gefunden: I.	II.	III.
C_5	= 60 = 26,09	25,98	—	—
H_{10}	= 10 = 4,35	4,37	—	—
S_3	= 96 = 41,74	—	41,61	41,73
O_4	= 64 = 27,82	—	—	—
	100,00			

In heissem Wasser ist das Dimethyltrimethylendisulfonsulfid schwer löslich, leichter in verdünnter Essigsäure bei Siedetemperatur. Auch von Alkohol oder Benzol wird es reichlich beim Erhitzen gelöst.

Durch Eintritt zweier Methylgruppen in das alkalilösliche Disulfonsulfid, die sich der Constitution nach an demselben Kohlenstoffatom befinden, ist das Dimethylsubstitutionsproduct eine neutrale Verbindung geworden

und dementsprechend in Alkalien unlöslich. Durch concentrirte heisse Schwefelsäure wird es wie seine Mutterverbindung vollständig zerstört.

Lässt man auf seine heisse essigsaure Lösung Brom einwirken, so tritt keine Substitution der noch vorhandenen, nicht sauren Wasserstoffatome ein, das Dimethyldisulfonsulfid krystallisirt unverändert wieder aus. Diese Thatsache ist deshalb hervorzuheben, weil seine Muttersubstanz, das Disulfonsulfid, ein abweichendes Verhalten zeigt, wie später dargelegt werden wird.

Mit verdünnter Schwefelsäure angerieben und mittels 5 % Kaliumpermanganatlösung der Oxydation unterworfen, geht das Dimethyldisulfonsulfid unter Sauerstoffaufnahme über in:

Das Dimethyltrimethylentrisulfon $C_3H_4(CH_3)_2S_3O_6$.

Allein die Oxydation geht ähnlich wie vom Disulfonsulfid zum Trisulfon nicht in glatter Weise von Statten. Während in der Kälte nur eine geringe Einwirkung zu beobachten ist, tritt beim Erwärmen Kohlensäureentwickelung auf, die auf eine theilweise Zerstörung der Substanz hindeutet. Nach Ueberführung des Braunsteins durch Schweflige-Säure in das Mangandithionat bleibt das Oxydationsproduct, dem geringe Mengen unveränderter Substanz beigemengt sind, zurück, die auf Grund der Unlöslichkeit des Dimethyldisulfonsulfids in kalter Natronlauge leicht von einander zu trennen sind. Durch Ausfällen mit Salzsäure aus der alkalischen Lösung und wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man das Dimethyltrimethylentrisulfon in derben Nadeln leicht rein.

Die Analyse zeigte, dass zwei Sauerstoffatome in das Dimethyldisulfonsulfid eingetreten sind.

0,1935 g Substanz gaben 0,1615 g Kohlensäure = 22,76 % C und 0,0658 g Wasser = 3,78 % H.

0,1320 g Substanz gaben 0,3540 g Br SO_4 = 36,82 % S.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_3H_4(CH_3)_2S_3O_6$		I.	II.
$C_5 = 60$	= 22,9	22,76	—
$H_{10} = 10$	= 3,82	3,78	—
$S_3 = 96$	= 36,64	—	36,82
$O_6 = 96$	= 36,64	—	—
262	100,00		

In heissem Wasser, Aether, Benzol und Chloroform ist es nur sehr schwer löslich, etwas leichter dagegen in siedendem Alkohol und Eisessig.

Durch den Eintritt von 2 Sauerstoffatomen in das Dimethyldisulfonsulfid ist sowohl eine Erhöhung des Schmelzpunktes, als auch eine Aenderung in dem Verhalten gegen Alkalien, Halogenen und Halogenalkylen bewirkt. Das Dimethyltrimethylentrisulfon ist bei 340° noch nicht geschmolzen und erleidet über diese Temperatur hinaus erhitzt Zersetzung, ohne vorher zu schmelzen. Da die neu entstandene Sulfurylgruppe im Verein mit den schon vorhandenen auf die 4 Wasserstoffatome einen acidifirenden Einfluss ausübt, so ist dieser Körper in Alkalien löslich und wird als Derivat des Trimethylentrisulfons durch diese auch beim längeren Kochen nicht angegriffen. Bemerkenswerth und in Uebereinstimmung mit den früher gemachten Erfahrungen ist die Leichtigkeit, mit welcher 4 Methylgruppen an Stelle der sauren Wasserstoffatome eingeführt werden können.

Ueberschüssiges Jodmethyl reagirt mit einer stark alkalischen Lösung des Dimethyltrimethylentrisulfons, der etwas Alkohol zugesetzt ist, schon in der Kälte, leichter beim Erwärmen. Das Product dieser Einwirkung ist, wie zu erwarten war, das Heyamethyltrimethylentrisulfon vom Schmelzpunkt 302°, das schon früher auf anderen Wegen gewonnen wurde. (Baumann und Fromm loc. cit. Baumann und Camps loc. cit.)

Ebenfalls leicht gelingt der Ersatz der 4 Wasserstoffatome durch Brom unter Bildung des

Dimethyltetrabromtrimethylentrisulfon

$C_3 Br_4 (CH_3)_2 S_3 O_6$.

Diese Substanz wird erhalten, indem man entweder das Dimethyltrimethylentrisulfon in viel heissem Wasser mit Hülfe von etwas Eisessig löst und Bromwasser im Ueberschuss hinzufügt oder das mit Wasser fein zerriebene Sulfon bei Gegenwart des directen Sonnenlichtes und Anwendung von Wärme der Einwirkung von Bromwasser aussetzt. Aehnlich wie bei der Darstellung der Halogenderivate des Trimethylentrisulfons geht die Einwirkung nicht glatt vor sich, sondern ist von Nebenreactionen begleitet, von denen die Bildung von Schwefelsäure die hauptsächlichste ist, und die namentlich von der Erwärmung abhängig zu sein scheint. Das amorph erhaltene, weisse Bromproduct ist in den meisten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Eisessig schwer löslich und bildet aus diesem umkrystallisirt feine Nadeln, die bei 231° unter Aufschäumen zu einer rothbraunen Flüssigkeit schmelzen, die reichlich Bromdämpfe abgiebt.

0,2215 g dieser Substanz gaben 0,2873 g $AgBr$ = 55,18 % Br und 0,2641 g $BaSO_4$ = 16,4 % S.

Berechnet für $C(CH_3)_2 Br_4 S_3 O_6$		Gefunden:
Br_4 = 55,36	—	55,18
S_3 = 16,51	—	16,40

Gegen Ammoniak und Alkalien ist das Tetrabromid wenig beständig, schon beim gelinden Erwärmen, schneller beim einmaligen Aufkochen mit Natronlauge findet unter Bildung von Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure ein gänzlicher Zerfall des Moleküls statt. Ueberhaupt zeigt es eine grosse Neigung, Brom abzuspalten, die sich schon beim Umkrystallisiren des Bromids aus Eisessig und beim Erwärmen mit Alkohol, der zu Aldehyd oxydirt wird, geltend macht.

Die Aethylderivate des Trimethylendisulfonsulfids.

Bei den Alkylirungsversuchen, die im zweiten Thei dieser Abhandlung beschrieben sind, wurde gezeigt, dass bei der Einwirkung von Aethyljodid auf das Trimethylentrisulfon in stark alkalischer Lösung ein auffallend langsamer Reactionsverlauf im Gegensatz zu der des Methyljodids zum Ausdruck kommt. In ganz analoger Weise lässt sich diese Beobachtung auch bei dem Trimethylendisulfonsulfid machen.

Das Monoaethyltrimethylendisulfonsulfid

$(C_3H_5(C_2H_5)S_3O_4)$.

Wird eine stark alkalische Disulfonsulfidlösung, der etwas Alkohol zugesetzt ist, mit einem grossen Ueberschuss von Jodaethyl in Druckflaschen auf 100° erhitzt, so ist die Reaction erst nach Verlauf von 3 Stunden mit dem Eintritt einer Aethylgruppe beendet. Das gelbgefärbte krystallinische Reactionsproduct wird von den alkalischen sulfidartig riechenden Mutterlaugen durch Absaugen und Nachwaschen mit verdünnter Natronlauge und Wasser befreit und wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt. Dass die Reaction keineswegs so glatt, wie bei der Gewinnung des Dimethyltrimethylendisulfonsulfids verläuft, dafür sprechen der sulfidartige Geruch der Mutterlaugen, der namentlich beim Ansäuern derselben mit Salzsäure unangenehm bemerkbar wird, und der Nachweis grösserer Mengen Schwefelsäure. Es scheint namentlich die Gegenwart des Jodaethyls im Verein mit der überschüssigen Natronlauge die Verseifbarkeit der gebildeten Substanzen wesentlich zu begünstigen, eine Vermuthung, auf die schon Baumann bei Substitutionsversuchen verschiedener Sulfone mit Jodalkyl hingewiesen hat. (Ber. XXIII. 1873.)

Das aus Eisessig in schönen glänzende Nadeln erhaltene Monaethyltrimethylendisulfonsulfid schmilzt bei 280°, ist in heissem Wasser schwer, leichter in Benzol und

Aether bei Siedehitze löslich. Von siedendem Alkohol und Eisessig wird es ziemlich gut aufgenommen und es eignet sich vornehmlich das letztgenannte Lösungsmittel zu seiner Reindarstellung. Gegen concentrirte Schwefelsäure ist es wie alle Disulfonsulfidabkömmlinge nicht beständig, ebenso wird es durch kochende Salpetersäure zum grossen Theil unter Stickstoffdioxydbildung zu Schwefelsäure oxydirt. Da in ihm noch ein saures Wasserstoffatom enthalten ist, löst es sich in kochender Natronlauge auf, krystallisirt aber in zolllangen Nadeln vom Schmelzpunkt 280° beim Erkalten der Flüssigkeit langsam wieder aus. Der saure Charakter des Trimethylendisulfonsulfids ist durch den Eintritt einer Aethylgruppe sehr abgeschwächt.

Analyse:

0,1993 g dieser Substanz gaben 0,1910 g Kohlensäure = 26,13 % C und 0,0767 g Wasser = 4,28 % H.

0,1765 g Substanz gaben 0,5376 g $BaSO_4$ = 41,83 % S.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_3H_5(C_2H_5)S_3O_4$		
C_5 = 60	= 26,09	26,13
H_{10} = 10	= 4,35	4,28
S_3 = 96	= 41,74	41,83
O_4 = 64	= 27,82	—
230	100,00	

Die Substitution des sauren Wasserstoffatoms dieses Körpers durch Brom führt zum

Monoaethylbromtrimethylendisulfonsulfid

$(C_3H_4Br(C_2H_5)S_3O_4)$.

Zu seiner Darstellung lässt man überschüssiges Bromwasser auf fein geschlemmtes Aethyldisulfonsulfid bei Gegenwart von Sonnenlicht und unter Erwärmung einwirken oder man versetzt eine heisse wässrige Lösung des aethylirten Disulfonsulfids mit Bromwasser bis zur dauernden Gelbfärbung. Aus Eisessig umkrystallisirt

bildet das amorph erhaltene Bromid feine zu Rosetten vereinigte Nadeln, die bei 204° zu einer röthlichen Flüssigkeit schmelzen, die Brom abscheidet.

Auffallender Weise gelingt es nicht, diesen Körper durch Bromirung einer heissen essigsauren Lösung des Aethyldisulfonsulfids zu erhalten, beim Erkalten der Lösung krystallisirt die unveränderte Substanz vom Schmelzpunkt 280° wieder aus. Bei allen diesen Versuchen findet ähnlich, wie es bei der Darstellung der schon beschriebenen Halogenproducte erwähnt wurde, unter Bildung von Schwefelsäure, Bromwasserstoffsäure und Kohlensäure eine theilweise Zerstörung der Substanzen statt.

Durch Ammoniak und Alkalien wird das Bromid gleichfalls unter Bildung jener Zersetzungsproducte vollständig gespalten.

Analyse:

0,2134 g dieser Substanz gaben 0,1293 g $AgBr$ = 25,78 % Br und 0,4841 g $BaSo_4$ = 31,15 % S.

Berechnet für: $C_3H_4Br(C_2H_5)S_3O_4$	Gefunden:
Br = 25,89	25,78 % Br
S_3 = 31,07	31,15 % S.

Das Monoaethyltrimethylentrisulfon, $C_3H_5(C_2H_5)S_3O_6$, wird durch langsame Einwirkung von 5 % Kaliumpermanganatlösung auf das Monoaethyltrimethylendisulfonsulfid, das mit verdünnter Schwefelsäure fein angerieben ist, erhalten. Die Reaction wird zweckmässig durch gelindes Erwärmen der Flüssigkeit unterstützt. Die Oxydation erfolgt weit leichter, als die des Dimethyldisulfonsulfids, und ist in geringerem Maasse von störenden Nebenreactionen begleitet. Nachdem der Braunstein durch Schweflige-Säure entfernt ist, bleibt das Oxydationsproduct neben geringen Mengen unoxydirter Substanz zurück, die vermöge der Löslichkeit des ersteren in kalter

Natronlauge leicht von einander zu trennen sind. Hieraus durch Salzsäure abgeschieden und wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt, bildet das Monoaethyltrimethylentrisulfon feine verfilzte, seidenartig glänzende Nadeln, die in Alkohol bei Siedehitze und in heissem Wasser nur schwer löslich sind.

Analyse:

0,1846 g dieser Substanz lieferte 0,1568 g Kohlensäure = 23,12 % C und 0,0655 g Wasser = 3,94 % H.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_3 H_5 (C_2 H_5) S_3 O_6$	
$C_5 = 22,9$	23,12
$H_{10} = 3,82$	3,94
$S_3 = 36,64$	—
$O_6 = 36,64$	—

Durch den Eintritt zweier Sauerstoffatome in das Monoaethyldisulfonsulfid hat ähnlich wie bei der Oxydation des Dimethyldisulfonsulfids zu dessen Trisulfon eine Erhöhung des Schmelzpunktes stattgefunden, der erst jenseits 340° liegt. Eine weitere Folge der Sauerstoffaufnahme und der Entstehung einer neuen Sulfurylgruppe ist die, dass 4 weitere Wasserstoffatome saure Eigenschaften erhalten haben. Das Monoaethyltrimethylentrisulfon ist in Alkalien leicht löslich, gegen concentrirte Schwefelsäure beständig und enthält 5 durch Halogene und Alkyle substituirbare Wasserstoffatome.

Lässt man auf dieses Trisulfon oder auf seine wässrige heisse Lösung, der etwas Essigsäure zugesetzt ist, Bromwasser einwirken, so entsteht

das Monoaethylpentabromtrimethylentrisulfon,

$$C_3 Br_5 (C_2 H_5) S_3 O_6,$$

als weisse amorphe Masse, die in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer, leichter in Eisessig unter geringer Zersetzung löslich ist.

Aus dieser Lösung krystallisirt es in feinen Nadeln, die bei 221° schmelzen, indem sie unter Aufschäumen Zersetzung erleiden.

0,1140 g Substanz gaben 0,1630 g $AgBr$ = 60,84 % Br und 0,1237 g $BaSO_4$ = 14,88 % S.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_3Br_5(C_2H_5)S_3O_6$	
Br_5 = 60,88	60,84 % Br
S_3 = 14,65	14,88 % S.

Gegen Ammoniak und Alkalien ist es wie alle beschriebenen Bromsubstitutionsproducte nicht beständig, schon beim geringen Erwärmen tritt unter Bildung von Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure ein gänzlicher Zerfall des Moleküls ein.

Das Monoaethylpentamethyltrimethylentrisulfon,
$(C_3(CH_3)_5(C_2H_5)S_3O_6)$,

entsteht in guter Ausbeute dadurch, das man eine stark alkalische Lösung des Monoaethyltrimethylentrisulfons, der etwas Alkohol zusetzt ist, mit überschüssigem Jodmethyl in Druckflaschen kurze Zeit auf 100° erhitzt. Das krystallinische Reactionsproduct, dem die unvollständig methylirten Substanzen durch Auskochen mit verdünnter Natronlauge leicht entzogen werden können, wird aus Alkohol, dem etwas Benzol zugefügt ist, umkrystallisirt und bildet derbe Nadeln, die ausser in genannten Lösungsmitteln auch in Eisessig, Aether und Chloroform, nicht aber in Wasser löslich sind.

0,1873 g dieser Substanz gaben 0,2488 g Kohlensäure = 36,23 % C und 0,0104 g Wasser = 6,16 % H.

0,1432 g dieser Substanz gaben 0,3019 $BaSO_4$ = 36,23 % S.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_3(C_2H_5)(CH_3)_5S_3O_6$		I.	II.
C_{10} = 120	= 36,14	36,23	—
H_{20} = 20	= 6,02	6,16	—
S_3 = 96	= 28,91	—	28,96
O_6 = 96	= 28,91	—	—
332	99,98		

Wie alle übrigen alkylirten Trisulfonderivate ist es beim Kochen mit Alkalien, in denen es unlöslich ist, gegen diese sehr beständig, von heisser concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Zersetzung gelöst und beim Erkalten wieder ausgeschieden. Schmelzpunkt 241°.

Die Halogenderivate des Trimethylendisulfonsulfids.

Da die sauren Wasserstoffatome des Trimethylentrisulfons sich gegen Halogene sehr reactionsfähig erwiesen hatten, liess sich ein entsprechendes Verhalten auch vom Trimethylendisulfonsulfid erwarten. Diese Voraussetzung wurde durch den Versuch nicht allein bestätigt, sondern es konnte auch die interessante Thatsache festgestellt werden, dass auch die 4 Wasserstoffatome des Disulfonsulfids, welche vermöge ihrer Stellung im Molekül einen sauren Charakter nicht zeigen, durch Brom substituirbar sind. Hierdurch unterscheidet sich das Disulfonsulfid nicht unwesentlich von seinen alkylirten Abkömmlingen, bei denen ein derartiges Verhalten nicht beobachtet werden konnte.

Das Dibromtrimethylendisulfonsulfid, $C_3H_4Br_2S_3O_4$, entsteht durch Eintragung von überschüssigem Brom in eine heisse gesättigte Lösung des Disulfonsulfids in 90% Essigsäure. Da das entstehende Bromsubstitutionsproduct von dem heissen Lösungsmittel aufgenommen wird, so tritt eine sofortige Abscheidung desselben wie bei den übrigen Halogensubstitutionsversuchen nicht ein. Erst nach Verlauf von etwa 12 Stunden krystallisirt es in kurzen dicken glasglänzenden Prismen in grosser Reinheit fast vollständig aus. Sucht man die Auflösung des Disulfonsulfids in der 90% Essigsäure, die nur sehr schwer erfolgt, durch Wasserzusatz zu unterstützen, so erhält man bei nachfolgender Bromirung ein Gemenge dieses Körpers und des weiter unten zu beschreibenden Hexabromids, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Essigsäure

leicht trennen lassen. Das Dibromtrimethylendisulfonsulfid ist in Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Benzol oder Aether, etwas leichter in heissem Eisessig.

Von Alkohol wird es beim Erwärmen nur in geringer Menge aufgenommen, zugleich findet unter Bromabspaltung Aldehydbildung statt.

Im Schmelzröhrchen ist es bei 330° noch nicht geschmolzen, bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Aufschäumen zu einer dunklen Masse, die reichlich Bromdämpfe abgiebt.

Analyse:

0,1578 g dieser Substanz gaben 0,1664 g Ag Br = 44,54 % Br. und 0,3072 g $BaSO_4$ = 26,73 % S.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_3H_4Br_2S_3O_4$	
Br_2 = 44,45	44,54
S_3 = 26,66	26,73

Durch Natronlauge und Ammoniak findet schon in der Kälte, leichter noch beim Erwärmen Bromabspaltung in der schon früher erwähnten Weise statt. Durch Zusatz von Brom zu der mit verdünnter Essigsäure erwärmten, fein zerriebenen Substanz kann man unter weiterer Bromaufnahme eine Ueberführung in das Hexabronid erreichen.

Das Hexabromtrimethylendisulfonsulfid ($C_3Br_6S_3O_4$) lässt sich leicht gewinnen, wenn man auf eine bei mittlerer Temperatur von 30—40° gesättigte wässrige Disulfonsulfidlösung überschüssiges Bromwasser einwirken lässt. Da das Disulfonsulfid in einer verdünnten Essigsäure beim Erhitzen weit leichter löslich ist, als in heissem Wasser, so kann man zweckmässig eine solche Lösung zur Bromirung verwenden, ohne dass man dabei Gefahr läuft, ein Gemenge der beiden Bromsubstitutionsproducte zu erhalten. Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Reactionsproduct wird erst aus verdünnter Essigsäure, in welcher es gut löslich ist, und dann aus Eisessig umkrystallisirt,

wobei geringe Bromabspaltung auftritt. Es bildet perlmutterglänzende gelbliche Blättchen, die bei 132° zu einer hellgelben Flüssigkeit schmelzen, die höher erhitzt unter Bromabgabe Zersetzung erleidet.

Analyse:

I. 0,2570 g dieser Substanz gaben 0,4290 g Ag Br = 71,01 % Br und 0,2681 g $BaSO_4$ = 14,32 % S.

II. 0,2255 g dieser Substanz gaben 0,3765 g Ag Br = 71,04 % Br und 0,2355 g $BaSO_4$ = 14,34 % S.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_3Br_6S_3O_4$	I.	II.
Br_6 = 71,007	71,01	71,04
S_3 = 14,20	14,32	14,34

Das Hexabromsubstitutionsproduct ist in sehr verdünnter Essigsäure schwer löslich, leichter in heissem Eisessig, von Benzol wird es ebenfalls leicht aufgenommen. Beim Erwärmen mit Alkohol führt es diesen in Aldehyd über, indem es selbst eine tiefergehende Zersetzung erleidet. Erhitzt man es längere Zeit mit Eisessig, so wird Brom abgespalten und aus der langsam erkaltenden Flüssigkeit krystallisirt das Dibromtrimethylendisulfonsulfid in glänzenden Prismen neben unveränderter Substanz vom Schmelzpunkt 132° aus. Gegen Alkalien verhält es sich wie sein Verwandter, es wird durch diese schon in der Kälte, leichter beim Erwärmen vollständig verseift.

Zusammenstellung

der hauptsächlich gewonnenen Resultate.

1. Die Oxydation des Trithioformaldehyds durch Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung liefert zwei Hauptproducte, das Trimethylentrisulfon und das um 2 Sauerstoffatome ärmere Trimethylendisulfonsulfid, deren vollständige Trennung gelingt.
2. Da im Trimethylentrisulfon je 3 Methylengruppen an je 2 Sulfurylgruppen gebunden sind, so zeigen die 6 Wasserstoffatome der Methylengruppen unter dem Einflusse der Sulfurylgruppen, welcher sich gleichmässig auf die Verbindung vertheilt, saure Eigenschaften, ein analoges Verhalten, wie es bei den Disulfonen von der Formel $CH_2(SO_2R)-SO_2R$ und $CHR(SO_2R)-SO_2R$ zu Tage tritt.
3. Hierbei macht sich der Einfluss der ringförmigen Bindung in eclatanter Weise dadurch geltend, dass gut krystallisirende Salze gebildet werden, indem 1 Atom Wasserstoff durch Metalle ersetzt wird. Durch dies Verhalten wird angezeigt, dass bei den ringförmigen gebundenen Trisulfonen der acidifirende Einfluss der Sulfurylgruppen sich gewissermassen auf 1 Wasserstoffatom concentriren kann.
4. Die 6 sauren Wasserstoffatome sind successive durch Alkyle ersetzbar, jedoch gelingt es nicht, durch Vermittelung der Salze zu einem Monoalkylderivat zu gelangen, weil vermöge der Dissociation der Salze eine weitergehende Einwirkung des Halogenalkyls unter Rückbildung des Trimethylentrisulfons stattfindet.

Daher entstehen Gemenge mehrerer Substanzen, deren Trennung nur schwer zu erreichen ist. Diesem Umstande ist es wohl zuzuschreiben, dass die in der Einleitung erwähnten stereometrischen Isomerien nicht beobachtet werden konnten.

Als Endproducte der Einwirkung von Halogenalkyl werden neutrale Trisulfone erhalten, die mit den aus den Trithioketonen und Trithioaldehyden zu gewinnenden Trisulfonen identisch sind.

5. Durch Chlor und Brom werden alle 6 Wasserstoffatome gleichzeitig ersetzt unter Bildung von Halogensubstituirten Trisulfonen, die durch Alkalien verseift werden. Die Substitution durch Jod gelingt nicht.
6. In Uebereinstimmung mit der Gesetzmässigkeit über die Spaltbarkeit der Sulfone wird das Trisulfon und werden seine Alkylderivate durch Alkalien nicht verseift. Diese Eigenschaft steht auch mit seiner Beständigkeit gegen concentrirte Schwefelsäure im Einklange.
7. Das Disulfonsulfid enthält nur eine Methylengruppe mit 2 sauren Wasserstoffatomen, die der Substitution durch Alkyle und Brom, nicht aber der Bildung krystallisirender Salze fähig sind.
8. Bei der Oxydation gehen das Disulfonsulfid und seine Alkylderivate in Trisulfone über, in denen durch die Entstehung einer neuen Sulfurylgruppe die 4 übrigen Wasserstoffatome durch Alkyle und Halogen ersetzbar geworden sind.
9. Durch Kochen mit Alkalien, zumal bei Gegenwart von Halogenalkyl, werden sie langsam verseift, durch Schwefelsäure beim Erhitzen zerstört.
10. Die Einwirkung von Brom auf das Disulfonsulfid führt zu einem Dibromid und zu einem Hexabromid, welche beide durch Alkalien zersetzt werden. In dem ersteren sind nur die sauren Wasserstoffatome, in dem letzteren alle Wasserstoffatome durch Brom substituirt.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der medicinischen Facultät zu Freiburg i. Br. auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. E. Baumann ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die mir jederzeit freundlichst gewährte Belehrung und Unterstützung meinen herzlichsten und verbindlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg im Breisgau,
Sommer-Semester 1891.

Rudolf Camps.